

邵坤, 赵改红, 赵朝辉. 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.

SHAO Kun, ZHAO Gai-hong, ZHAO Chao-hui. Enhancement of Pb and Cd Adsorption in Water Samples by Magnetite Using Humic Acid as Modifier[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 715 - 723. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201901250017】

腐植酸改性强化磁铁矿吸附水体中铅镉的实验研究

邵坤, 赵改红, 赵朝辉

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 磁铁矿是一种绿色廉价的矿物材料, 对水体中重金属离子具有良好的吸附性, 但吸附容量低, 选择性差, 易团聚, 通过改性可以克服该缺点并提高其吸附性能。本文以腐植酸为改性剂, 采用常温水相反应制备了腐植酸改性磁铁矿吸附材料。通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征研究其表面形貌和微观结构。采用静态平衡实验考察了 pH、吸附时间等因素对铅、镉吸附性能的影响, 探讨了吸附动力学规律, 拟合了吸附等温线。结果表明: 腐植酸上的羧基、羟基被成功地接枝到了磁铁矿表面。在室温下, 溶液初始 pH 对 Pb^{2+} 的吸附率几乎无影响, 对 Cd^{2+} 的影响较大, 当 pH = 7 时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附率均达到了 95%。对初始质量浓度为 10mg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 最佳吸附平衡时间为 360min, 吸附过程符合准二级动力学方程。吸附等温线实验得到的竞争吸附顺序为 $Pb^{2+} > Cd^{2+}$, 由 Langmuir 等温吸附模型得到 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 饱和吸附容量分别为 39.27mg/g、28.95mg/g, 显著大于磁铁矿的饱和吸附容量, 表明磁铁矿经腐植酸改性后增强了对水中铅镉的吸附能力。

关键词: 水样; 铅; 镉; 重金属; 吸附; 改性磁铁矿; 腐植酸; 傅里叶红外光谱法; 扫描电镜; X 射线光电子能谱法

要点:

- (1) 采用常温水相反应制备一种腐植酸改性磁铁矿吸附材料并对其表征。
- (2) 明确了吸附实验中最佳 pH、平衡时间、竞争吸附、饱和吸附容量等实验参数。
- (3) 吸附材料兼具靶向吸附和磁性分离的双重优点, 吸附性能显著优于磁铁矿。

中图分类号: P641; P575.2 文献标识码: A

铅镉在土壤、地下水和地表水中检出浓度较高, 已成为备受关注的环境污染问题。工业废水和矿山废水是环境中铅镉的主要来源^[1]。由于铅镉具有生物富集性、持久性和高毒性等特征, 严重危害公众健康和生态安全, 因此是优先控制的重金属污染物。常见废水中铅镉的处理方法有化学沉淀、螯合沉淀、离子交换、膜分离、电化学、浮选、吸附等^[2]。其中, 吸附法因操作简单、成本低廉、稳定高效等优点受到广泛青睐, 常用的吸附材料有合成树脂^[3]、纳米材料^[4]、矿物材料^[5]、微生物^[6]、生物炭^[7]等。

自然界中, 矿物材料广泛存在并且价廉易得, 大多具备比表面积大、吸附容量高、环境相容性好及毒

性低等特征, 已成为重金属吸附材料的重点研究对象之一^[8]。已报道的矿物吸附材料有蛭石^[9]、沸石^[10]、鸟粪石^[11]、褐铁矿^[12]、黄铁矿^[13]、针铁矿^[14]、磁铁矿^[15]等。磁铁矿是以 Fe_3O_4 为主的金属变价氧化物, 表面富含水合羟基^[16], 易与重金属离子通过静电作用、离子交换和氧化还原等形式发生吸附反应。此外, 其特有的磁性易于被外部磁场分离, 避免了吸附剂与水体难以快速有效分离而造成二次污染的潜在风险, 因此是一种非常难得的环境友好型吸附材料。但是, 天然磁铁矿在吸附时易出现吸附容量偏低、选择性差、矿粒易团聚等现象, 实际应用时需要进行改性以提高其吸附性能。目前

收稿日期: 2019-01-25; 修回日期: 2019-05-30; 接受日期: 2019-07-16

基金项目: 四川省科技计划项目 (2018JY0231); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20189507)

作者简介: 邵坤, 硕士, 工程师, 从事岩矿测试及环境化学研究。E-mail: shaokun101@163.com。

对天然磁铁矿的改性方式有两种:一是无机改性法,即通过无机酸碱、盐类、焙烧等方法改变磁铁矿表面形态和微观结构,从而改善其吸附性能^[17],但是靶向识别重金属离子的能力不强,如大量吸附位点易被碱金属或碱土金属占据。二是有机改性法,其优点是实现了磁铁矿的有机化,通过交联反应将具有靶向识别重金属离子的功能基团接枝到磁性颗粒表面,实现对水中重金属离子的靶向吸附^[18-20]。但是大多数的有机改性所采用的改性剂都需经过化学合成,易产生二次污染,且合成条件控制严格,成本过高,因此有必要制备一种低成本、少污染的磁性吸附材料以进一步改善其吸附性能。腐植酸是一类带电荷的天然高分子化合物,含有羧基、羟基等活性官能团,对环境许多重金属离子具有很强的靶向螯合能力^[5,21-24]。本文基于磁铁矿易分离、腐植酸靶向螯合的特点,采用常温水相反应制备了腐植酸改性磁铁矿吸附材料,经多种表征手段和吸附实验证实该材料强化了磁铁矿的吸附性能。

1 实验部分

1.1 标准溶液和主要试剂

硝酸铅、硝酸镉标准溶液:购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

磁铁矿粉:购自上海看弋合金材料有限公司,比表面积为 35m²/g。

腐植酸(主要成分为胡敏酸,分析纯,天津市光复精细化工研究所),预处理方法为:5% 氢氧化钠溶解,过滤,滤液用 1% 硝酸沉淀,过滤,水洗,烘干,使用前配成质量浓度为 500mg/L 的水溶液。

盐酸、硝酸、氢氧化钠均为分析纯,购自西陇化工股份有限公司。实验用水为蒸馏水。

1.2 仪器与设备

材料的表面官能团类型采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700,美国 ThermoFisher 公司)表征;表面形貌观察使用场发射扫描电镜(SIGMA500,德国卡尔·蔡司公司);表面元素形态及组成测定采用 X 射线光电子能谱仪(250xi,美国 ThermoFisher 公司);重金属离子浓度测定采用电感耦合等离子体质谱仪(NexIon 350s,美国 PerkinElmer 公司)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP 5300V,美国 PerkinElmer 公司)^[25]。

材料制备及吸附实验使用振荡器(HY-8A,金坛天竞实验仪器厂);溶液 pH 测定采用 pH 计(PS-3,上海佑科仪器有限公司)。

1.3 材料制备

磁铁矿颗粒投入 0.5 mol/L 盐酸(固液比 1:10)中室温(25℃)浸泡 12h,过滤,60℃ 烘干^[17],此为表面活化磁铁矿。然后称取 5g 活化磁铁矿投入 200mL 500mg/L 腐植酸溶液中,用 0.1mol/L 盐酸和 0.1mol/L 氢氧化钠调节 pH 2~3^[26],室温振荡(转速 150r/min)72h。采用磁铁分离出混合物,水洗至中性,于 60℃ 干燥 12h,即制备成腐植酸改性磁铁矿吸附材料。

1.4 吸附实验

初始 pH 影响实验:以静态批式吸附实验进行。取质量浓度均为 10mg/L Pb²⁺、Cd²⁺ 混合溶液 100mL 于 250mL 锥形瓶中,用 0.1mol/L 盐酸和 0.1mol/L 氢氧化钠调节 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9,准确加入一定量的腐植酸改性磁铁矿,于室温(25℃)振荡(转速 150r/min)至吸附平衡。磁铁分离,测定剩余溶液中重金属离子的质量浓度。

吸附动力学实验:配制一组初始质量浓度均为 10mg/L 的 Pb²⁺、Cd²⁺ 混合溶液于 250mL 锥形瓶中,加入 500mg/L 腐植酸改性磁铁矿,室温(25℃)振荡(转速 150r/min),分别于 30、60、120、180、240、300、360、420、480min 后用磁铁分离,测定剩余溶液中重金属离子的质量浓度。

吸附等温线实验:配制初始质量浓度分别为 5、10、15、20、25、30、40mg/L 的 Pb²⁺、Cd²⁺ 混合溶液于 250mL 锥形瓶中,加入 500mg/L 腐植酸改性磁铁矿,室温(25℃)振荡(转速 150r/min)360min。磁铁分离,测定剩余溶液中重金属离子的质量浓度。

按下列公式计算腐植酸改性磁铁矿对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附容量 q (mg/g) 和吸附率 η (%) :

$$q = (\rho_0 - \rho_e) \times V / m \quad (1)$$

$$\eta = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 和 ρ_e 分别为金属离子的初始质量浓度和吸附后的平衡质量浓度(mg/L); V 为溶液的体积(mL); m 为改性磁铁矿的质量(mg)。

2 磁铁矿改性能表征

2.1 磁铁矿改性前后的红外光谱特征

图 1 为磁铁矿改性前后的红外光谱图(FTIR)。图 1a 为磁铁矿改性前的红外光谱图,可以看出 568.5cm⁻¹ 和 884.5cm⁻¹ 处为 Fe—O 的特征吸收峰^[16]。图 1b 为纯腐植酸的红外光谱图,其中 1375.6、1603.4、1692.9cm⁻¹ 属于—C=O—和—COOH 上 C=O 的特征峰,3420.3cm⁻¹ 为—OH 特征吸收峰,

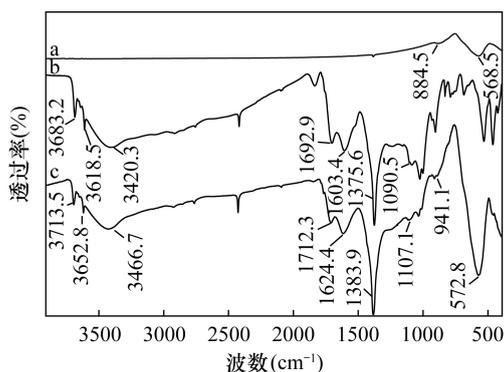


图1 磁铁矿(a)、腐植酸(b)和腐植酸改性磁铁矿(c)的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrograms of (a) magnetite, (b) humic acid and (c) humic acid - modified magnetite

3618.5cm^{-1} 和 1090.5cm^{-1} 处为醇羟基特征吸收峰^[5]。图1c为腐植酸改性磁铁矿的红外光谱图,可以看出羰基和羟基特征峰几乎全部被保留了下来,但是腐植酸接枝到磁铁矿表面后,特征峰的透过率有所变弱,且特征峰波段均发生了一定的红移,如羟基峰由 3420.3cm^{-1} 移到 3466.7cm^{-1} 。说明羟基、羧基是参与腐植酸-磁铁矿接枝反应的主要基团,更重要的是,腐植酸上绝大多数的含氧官能团被保留下来,这些基团使得腐植酸改性磁铁矿对重金属离子具有特异的识别功能。

2.2 磁铁矿改性前后的扫描电镜特征

图2为磁铁矿改性前后的扫描电镜图(SEM)。对比图2a和b可以看出,改性前的磁铁矿颗粒呈现片层状,表面比较平滑和坚固(图2a)。经过改性后,磁铁矿颗粒的表面粗糙不平,包覆有大量的腐植酸颗粒,部分颗粒呈球状且粒径较小,并有小孔出现(图2b)。可见改性后的磁铁矿比表面积显著增大,吸附位点明显增多。

2.3 磁铁矿改性前后的X射线光电子能谱特征

图3为磁铁矿改性前后的X射线光电子能谱图(XPS)。改性后的磁铁矿(图3b)的C1s和O1s电子峰强度较改性前(图3a)有明显增加,说明含有C、O的官能团被接枝到了磁铁矿表面,这与红外光谱图1c中出现有羰基和羟基特征峰的结论相一致。另外改性后的磁铁矿(图3b)的Si 2p、Al 2p电子峰强度较改性前(图3a)有明显减弱,根据扫描电镜图2b可知,磁铁矿表面被大量腐植酸颗粒包覆,因此可认为是Si 2p、Al 2p的光电子经过包覆层后强度减弱所致。综合以上可以说明本研究制备的腐植酸改性磁铁矿吸附材料具有一定的实用性。

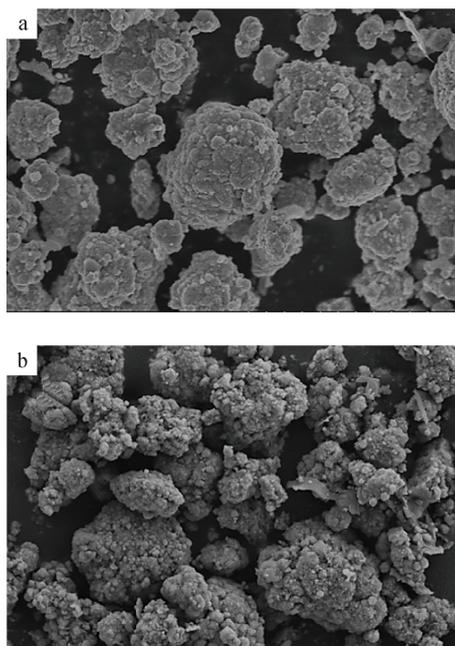


图2 磁铁矿(a)和腐植酸改性磁铁矿(b)扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of (a) magnetite and (b) humic acid - modified magnetite

3 吸附改性条件的影响和吸附动力学机理

3.1 初始pH的影响

溶液初始pH会影响吸附材料的表面电荷状态、重金属离子解离程度和存在形式,进而改变吸附材料与重金属离子间的相互作用^[21]。图4为溶液初始pH对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附率的影响,可见初始pH对两元素的吸附率明显不同,初始pH对 Pb^{2+} 几乎无影响,但是对 Cd^{2+} 的影响较大。一般认为,天然腐植酸吸附重金属离子的机理主要包括两部分:pH < 4时发生离子交换作用,如 $2\text{R}-\text{AH} + \text{M}^{2+} = (\text{R}-\text{A})_2\text{M} + 2\text{H}^+$; pH 4 ~ 7时发生螯合作用,如 $n\text{R}-\text{A} + m\text{M}^{2+} = \text{M}_m(\text{A}-\text{R})_n$ ^[23]。朱丽珺等^[24]研究也表明在pH很低时,羧基和羟基仍能与 Pb^{2+} 进行螯合反应。因此在低pH时,可以认为游离态 Pb^{2+} 主要通过离子键和配位键与腐植酸改性磁铁矿表面的羧基、羟基发生吸附作用。随着pH升高,在中性或弱碱性介质中,腐植酸改性磁铁矿表面吸附的 H^+ 被解离,增加了羧基、羟基等游离官能团,导致吸附位点进一步增多。同时, Pb^{2+} 在低酸度时容易发生如式(3)的水解反应^[27],有利于增强羧基、羟基与 Pb^{2+} 水解产物之间的交换亲和力。



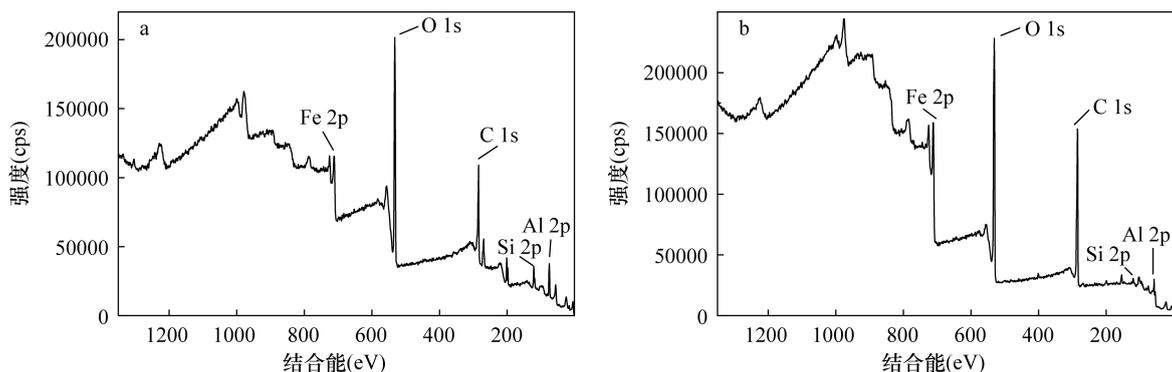


图3 磁铁矿(a)和腐植酸改性磁铁矿(b)的X射线光电子能谱图

Fig. 3 XPS spectrograms of (a) magnetite and (b) humic acid - modified magnetite

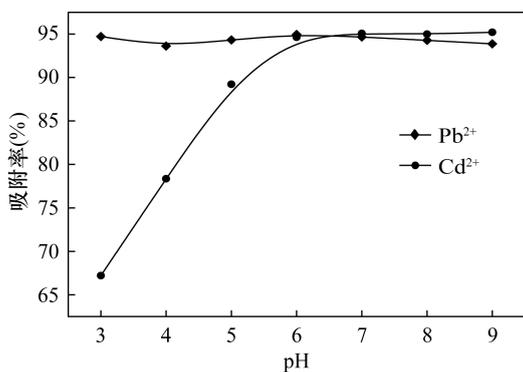


图4 初始 pH 对腐植酸改性磁铁矿吸附 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ by humic acid - modified magnetite

由以上公式(3)可知, Pb²⁺ 有多种水解产物, 但是 Cd 在水中多以二价离子态存在, 部分以 Cd(OH)⁺ 的形态存在^[28], 因此 pH 对 Cd²⁺ 吸附率的影响比 Pb²⁺ 大。由图 4 可见, 在 pH 3~5 的范围内 Cd²⁺ 吸附率快速增加, 直至 pH 6 时 Cd²⁺ 的吸附率和 Pb²⁺ 基本一致。推测在 pH 较低时, 大量 H⁺ 会生成 H₃O⁺ 结合在腐植酸改性磁铁矿表面, 导致吸附位点质子化, 表面带正电荷。Cd²⁺ 由于静电斥力无法靠近吸附位点, 从而抑制了对 Cd²⁺ 的吸附。当 pH 升高时, 腐植酸改性磁铁矿表面的电负性增强, 对 Cd²⁺ 产生了静电引力作用, 同时部分 Cd²⁺ 与 OH⁻ 结合形成 Cd(OH)⁺, 提高了吸附位点与 Cd²⁺ 之间的结合能力^[29]。陆中桂等^[21] 认为, 腐植酸对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附存在差异的主要原因是它们的电子层分布、水合离子半径、电荷性质以及水合能不同。铅外层电子层分布为 6s²6p², Pb²⁺ 半径为 120pm, 镉外层电子层分布为 4d¹⁰5s², Cd²⁺ 半径为 97pm, 说明

Pb 生成的水合离子较 Cd 更加稳定, 因此腐植酸改性磁铁矿对 Pb²⁺ 的螯合能力强于 Cd²⁺。

总体来看, 适当提高 pH 对吸附有利, 但是随着 pH 升高 Pb²⁺、Cd²⁺ 均会以沉淀形式析出, 因此很难判断在碱性条件下 Pb²⁺、Cd²⁺ 是被材料吸附还是本身生成了沉淀^[4]。本文通过理论推算: 在 pH = 7, 室温 25℃ 时, 对于 Pb²⁺, $K_{sp}[Pb(OH)_2] = 1.43 \times 10^{-20}$, $[Pb^{2+}][OH^-]^2 = 2.4 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-14} = 2.4 \times 10^{-21} < K_{sp}[Pb(OH)_2]$, 所以此时不会出现沉淀, 同理可知 Cd²⁺ 也不会出现沉淀。本研究最终选择 pH 7 为最佳 pH 值。

3.2 吸附动力学

吸附动力学主要研究吸附容量随时间的变化规律, 反映了吸附速率的大小^[7]。按照 1.4 节实验方法考察了腐植酸改性磁铁矿对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附容量随时间的变化规律, 结果表明腐植酸改性磁铁矿对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附具有较快的动力学速度, 其中对 Pb²⁺ 的吸附约 240min 达到平衡, 对 Cd²⁺ 的吸附约 360min 达到平衡, 以后随着时间的增加吸附容量增加不大。考虑使吸附反应完全, 本研究最终确定的静态吸附时间为 360min。

运用准二级反应动力学模型对实验数据进行分析, 模型方程如下^[13]:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

式中: k_2 是准二级吸附速率常数, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻、吸附平衡时吸附材料对重金属离子的吸附容量 (mg/g)。

Pb²⁺、Cd²⁺ 准二级动力学模型拟合方程分别为 $t/q_e = 0.0259t + 1.2604 (R^2 = 0.993)$, $t/q_e = 0.0453t + 0.7482 (R^2 = 0.995)$, 可以看出其相关系数 (R^2) 均在 0.99 以上。根据准二级动力学方程计算得到

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的 q_e 值分别为33.29、22.35mg/g,与实际测定的平衡吸附容量(31.74、24.18mg/g)非常接近,说明准二级动力学可以较好地描述腐植酸改性磁铁矿对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附过程,该吸附可能包括物理扩散过程和化学吸附过程,化学吸附是吸附过程速率的控制步骤^[21]。

3.3 吸附等温线

吸附等温线用于描述不同平衡浓度下的吸附容量,在一定程度上反映出吸附质和吸附剂相互作用的强度,以及吸附质在吸附剂界面的状态和吸附层结构^[16]。按照1.4节实验方法进行腐植酸改性磁铁矿对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附实验,结果表明随着初始质量浓度的增加, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 两者的吸附容量随之增大。浓度较低时,吸附等温线的斜率较大,曲线急剧上升,表明吸附容量随浓度增加很快,但达到一定浓度时,曲线随着平衡浓度的增大趋于平缓。通过对比发现,腐植酸改性磁铁矿对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附存在着明显差异,对 Pb^{2+} 的亲和能力大于 Cd^{2+} ,这可能与离子电负性大小有关^[30],其他研究中也观察到类似的竞争吸附现象^[21,28]。

利用Langmuir和Freundlich吸附等温线模型对实验数据进行拟合,相关参数见表1。由表1可知, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的Langmuir R^2 值大于Freundlich R^2 值,

因此吸附过程更适合用Langmuir等温吸附模型描述。基于Langmuir方程的假定条件推断,该吸附过程为表面均匀的单分子层吸附,拟合得到 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 饱和吸附容量分别为39.27、28.95mg/g,吸附性能显著优于磁铁矿^[29,31]。

表1 Langmuir及Freundlich模型拟合参数

Fig. 1 Fitting parameters of the Langmuir and Freundlich models

元素	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_{max} (mg/g)	K (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
Pb^{2+}	39.27	0.454	0.972	28.41	12.85	0.791
Cd^{2+}	28.95	0.960	0.986	13.60	9.09	0.843

4 腐植酸改性磁铁矿与其他改性材料的吸附性能比较

表2为腐植酸改性磁铁矿与钒钛磁铁矿、针铁矿、蒙脱石等常见改性吸附材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能的比较,可以看出腐植酸改性磁铁矿对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 具有较好的吸附效果,是一种有较好应用前景的重金属吸附材料。

表2 不同改性材料对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能比较

Table 2 Comparison of adsorption properties of Pb^{2+} , Cd^{2+} with various modified minerals

矿物材料	改性方法	pH	Pb或Cd的吸附容量 (mg/g)	参考文献
钒钛磁铁矿	pH 3,与腐植酸溶液振荡24h,70℃干燥24h	7	Pb^{2+} 14.41	[5]
针铁矿	腐植酸溶液与针铁矿1:1混匀,60℃烘干	-	Cd^{2+} 45.46	[32]
蒙脱石	pH5,与腐植酸混合振荡20h,45℃风干	5	Cd^{2+} 11.87	[33]
累托石	与腐植酸混匀,再与氯化钙和硼砂混合,50℃干燥24h	6	Cd^{2+} 5.97	[34]
菱铁矿	小麦秸秆和菱铁矿500℃碳化60min	6~9	Cd^{2+} 19.42	[35]
腐植酸	磺化后进行接枝反应,形成不溶性腐植酸	7~9	Pb^{2+} 8.24	[24]
腐植酸	400℃加热1h,冷后2mol/L氯化钙中浸泡2h	6	Cd^{2+} 20.00	[36]
磁铁矿	水洗70℃烘干,室温粉碎至20~200目	6	Pb^{2+} 16.98	[31]
磁铁矿	0.5mol/L盐酸浸泡48h,150℃灼烧10min	7	Cd^{2+} 18.93	[29]
磁铁矿	与腐植酸溶液混合,pH 2~3,振荡72h,60℃干燥72h	7	Pb^{2+} 39.27, Cd^{2+} 28.95	本文

5 结论

以腐植酸为改性剂,室温下直接在水溶液中制备了腐植酸改性磁铁矿吸附材料,材料表征结果证实了磁铁矿表面接枝有羧基、羟基官能团,吸附实验结果表明腐植酸改性磁铁矿对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能明显优于磁铁矿。

本研究可在初始pH为中性的条件下对水中

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 进行靶向吸附,通过外加磁场快速分离吸附后的磁性混合物,保证了吸附的便捷性和实用性,有利于在自然条件下开展水污染治理。采用的材料制备方法及其吸附条件实验对环境影响小,操作简便,兼具靶向吸附和易分离的优点,有望应用于废水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的污染治理。

6 参考文献

- [1] Meneguín J G, Moisés M P, Karchiyappan T, et al. Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ions; Adsorption and thermodynamic modeling [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 111: 244 – 252.
- [2] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 2016 – 2024.
Liu J Y, Liu L H, Xue J R, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater by adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9): 2016 – 2024.
- [3] Bhunia P, Chatterjee S, Rudra P, et al. Chelating polyacrylonitrile beads for removal of lead and cadmium from wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 193(20): 202 – 213.
- [4] Tabesh S, Davar F, Loghman – Estarki M R. Preparation of γ - Al_2O_3 nanoparticles using modified sol – gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 730(5): 441 – 449.
- [5] Lu M M, Zhang Y B, Zhou Y L, et al. Adsorption – desorption characteristics and mechanisms of Pb(II) on natural vanadium, titanium – bearing magnetite – humic acid magnetic adsorbent [J]. Powder Technology, 2019, 344(15): 947 – 958.
- [6] Karimpour M, Ashrafia S D, Taghavi K. Adsorption of cadmium and lead onto live and dead cell mass of *Pseudomonas aeruginosa*: A dataset [J]. Data in Brief, 2018, 18: 1185 – 1192.
- [7] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 磁性羟基磷灰石/生物炭复合材料的制备及对 Pb^{2+} 的吸附性能 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4360 – 4370.
Zhang L K, Wang Y, Wang W D, et al. Preparation of magnetic hydroxyapatite/biochar composite and its adsorption behavior of Pb^{2+} and recycling performance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4360 – 4370.
- [8] 鲁安怀. 矿物学环境属性研究新进展 [J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6): 795 – 802.
Lu A H. The new advance of mineralogical environmental attributes [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2015, 34(6): 795 – 802.
- [9] Chen L Y, Wu P X, Chen M Q, et al. Preparation and characterization of the eco – friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead [J]. Applied Clay Science, 2018, 159: 74 – 82.
- [10] 王喆, 谭科艳, 梁明会, 等. 天然丝光沸石表面重构改性及其在水中去除重金属的应用 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 678 – 686.
Wang Z, Tan K Y, Liang M H, et al. Surface modification of natural mordenite and its application in removal of heavy metals from aqueous solution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 678 – 686.
- [11] Peng C, Chai L Y, Song Y X, et al. Thermodynamics, kinetics and mechanism analysis of Cu(II) adsorption by *in-situ* synthesized struvite crystal [J]. Journal of Central South University, 2018, 25(5): 1033 – 1042.
- [12] 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 等. 天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 [J]. 环境科学, 2019, DOI: 10.13227/j.hjck.201903023.
Shao J Q, Wen Q Q, Yan X L, et al. Comparison of adsorption and mechanism of arsenic by natural iron – containing minerals [J]. Environmental Science, 2019, DOI: 10.13227/j.hjck.201903023.
- [13] 崔晋艳, 钱天伟, 丁庆伟, 等. 纳米级天然黄铁矿去除水中 Cr^{6+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} [J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7103 – 7108.
Cui J Y, Qian T W, Ding Q W, et al. Adsorption of Cr^{6+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions by nanoscale pyrite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 7103 – 7108.
- [14] Ramirez – Muñoz K, Perez – Rodriguez F, Rangel – Mendez R. Adsorption of arsenic onto an environmental friendly goethite – polyacrylamide composite [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 265(15): 253 – 260.
- [15] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 改性磁铁矿对水体中砷的吸附特性研究 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 624 – 632.
Wu K M, Guo H M, Wei C J. Adsorption characteristics of arsenic in water by modified magnetite [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 624 – 632.
- [16] 赵谨, 鲁安怀, 姜浩, 等. 天然磁铁矿处理含 $\text{Hg}(\text{II})$ 废水实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 499 – 554.
Zhao J, Lu A H, Jiang H, et al. The disposal of $\text{Hg}(\text{II})$ bearing wastewater by natural magnetite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20(4): 499 – 554.
- [17] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 32 – 39.
Wu K M, Guo H M, Wei C J. Chemical modification of natural magnetite and its application in arsenic removal from a water environment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 32 – 39.
- [18] 聂果, 王永杰, 李军. 环境矿物材料吸附重金属的有机改性研究 [J]. 环境科技, 2015, 28(2): 76 – 80.

- Nie G, Wang Y J, Li J. The organic modification research of environmental mineral material in adsorption of heavy metal [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 28(2):76-80.
- [19] Zhao J J, Niu Y Z, Ren B, et al. Synthesis of schiff base functionalized superparamagnetic Fe_3O_4 composites for effective removal of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347(1):574-584.
- [20] Hu D, Wan X D, Li X H, et al. Synthesis of water-dispersible poly-l-lysine-functionalized magnetic Fe_3O_4 -(GO-MWCNTs) nanocomposite hybrid with a large surface area for high-efficiency removal of tartrazine and $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105(3):1611-1621.
- [21] 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.
- Lu Z G, Huang Z B, Li A, et al. The adsorption behavior of lead and cadmium by humic acid [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(9):3721-3729.
- [22] Zhang W, Zheng J, Zheng P, et al. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(7):1463-1472.
- [23] 张彩凤, 李凌燕. 腐植酸对铜、锌、镉和锰的吸附研究[J]. *腐植酸*, 2009, 6(1):11-15.
- Zhang C F, Li L Y. Study on adsorption of Cu, Zn, Mo and Mn by humic acid [J]. *Humic Acid*, 2009, 6(1):11-15.
- [24] 朱丽珺, 张金池, 宰德欣, 等. 腐殖质对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *南京林业大学学报*, 2007, 31(4):73-76.
- Zhu L J, Zhang J C, Zai D X, et al. Study on the adsorption of heavy metal Cu^{2+} , Pb^{2+} by humus [J]. *Journal of Nanjing Forestry University*, 2007, 31(4):73-76.
- [25] Khaleel A I, Raouf A, Tuzen M. Solid phase extraction containing multi-walled carbon nanotubes and eggshell membrane as adsorbent for ICP-OES determination of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ in various water and orange fruit (peel and pulp) samples [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018, 39(6):235-241.
- [26] 汤智, 赵晓丽, 吴丰昌, 等. 不同来源腐殖酸在纳米四氧化三铁上的吸附及其沉降性的影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(8):1520-1528.
- Tang Z, Zhao X L, Wu F C, et al. The interaction between Fe_3O_4 nanoparticle and different source humic acid, and the influence on nanoparticle suspension [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8):1520-1528.
- [27] 张娟, 邓慧萍, 藪谷智规, 等. 新型磁性聚谷氨酸吸附剂对水中 Pb^{2+} 的吸附去除[J]. *环境科学*, 2011, 32(11):3348-3356.
- Zhang J, Deng H P, Yabutani T, et al. Study of the removal of Pb^{2+} from aqueous solution by poly- γ -glutamic acid coated magnetic nanoparticles [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(11):3348-3356.
- [28] 梁咏梅, 刘伟, 马军. pH和腐植酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2003, 35(5):545-548.
- Liang Y M, Liu W, Ma J. Effect of pH and humic acid on removal of lead and cadmium by combined ferrate pretreatment and alum coagulation [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2003, 35(5):545-548.
- [29] 邵坤, 赵改红, 李刚. 改性磁铁矿对矿区土壤中镉的吸附性能及机理[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(2):89-94.
- Shao K, Zhao G H, Li G. Adsorption properties and mechanism of modified magnetite for cadmium removal from mined soil [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(2):89-94.
- [30] Li Y H, Ding J, Luan Z, et al. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2003, 41(14):2787-2792.
- [31] 姜彬慧, 丽丽, 赵研, 等. pH值对天然磁铁矿吸附水中 Pb^{2+} 的影响及吸附机制研究[J]. *功能材料*, 2013, 23(44):3392-3396.
- Jiang B H, Li L, Zhao Y, et al. Adsorption mechanism of lead(II) ions on natural magnetite from aqueous solution and effect of pH value [J]. *Functional Materials*, 2013, 23(44):3392-3396.
- [32] 罗文倩, 魏世强. 镉在针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体中吸附解吸行为比较研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(5):897-902.
- Luo W Q, Wei S Q. Adsorption and desorption behaviors of cadmium on/from goethite and its compound colloid with humic acids [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5):897-902.
- [33] Wu P X, Zhang Q, Dai Y P, et al. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{III})$ ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite [J]. *Geoderma*, 2011, 164(3-4):215-219.
- [34] 周挺进, 杨丽珍, 徐焕辉, 等. 累托石/腐植酸微球对水中 Cd^{2+} 的吸附及动力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(10):53-56.
- Zhou T J, Yang L Z, Xu H H, et al. Kinetics study on

adsorption of Cd^{2+} in water on rectorite/humic acid microspheres[J]. Environmental Science & Technology, 2010,33(10):53-56.

[35] 张如玉,刘海波,邹雪华,等. 小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物质碳及其吸附 Cd^{2+} 活性[J]. 环境科学,2017,38(8):3519-3528.

Zhang R Y, Liu H B, Zou X H, et al. Preparation of magnetic biomass carbon by thermal decomposition of siderite driven by wheat straw and its adsorption on

cadmium [J]. Environment Science, 2017, 38 (8): 3519-3528.

[36] 陈荣平,张银龙,马爱军,等. 腐植酸改性及其对镉的吸附特性[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014,38(4):102-106.

Chen R P, Zhang Y L, Ma A J, et al. Study on the modification of humic acid and its adsorption to cadmium [J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition),2014,38(4):102-106.

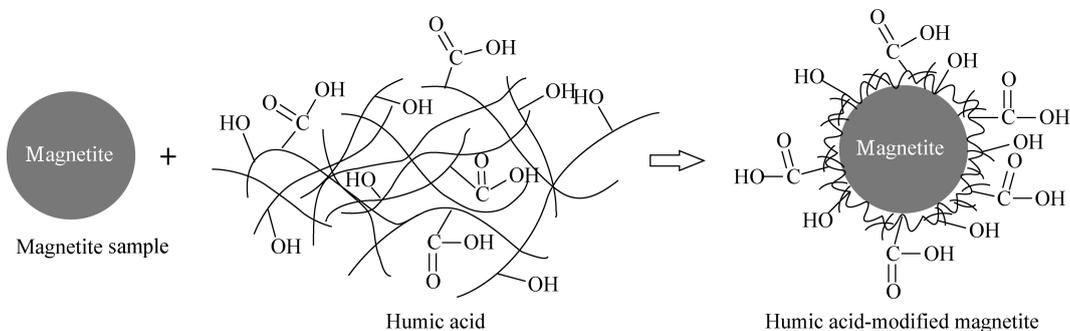
Enhancement of Pb and Cd Adsorption in Water Samples by Magnetite Using Humic Acid as Modifier

SHAO Kun, ZHAO Gai-hong, ZHAO Chao-hui

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The preparation and characterization of humic acid-modified magnetite by simple water-phase reaction at room temperature were presented.
- (2) The adsorption conditions such as pH, equilibrium time, competitive adsorption and maximum absorption capacity were determined.
- (3) The adsorption material had dual advantages of targeted adsorption and magnetic separation, which had adsorption properties that were better than magnetite.



ABSTRACT

BACKGROUND: Magnetite is widely used as a green and cheap mineral material to adsorb heavy metals in water samples, but it has the disadvantages of low adsorption capacity, poor selectivity and easy reunion. Surface modification of magnetite could overcome these problems and improve its adsorption properties.

OBJECTIVES: To enhance the adsorption properties of magnetite by using a humic acid modifier.

METHODS: The morphology and structure of magnetite and humic acid – modified magnetite were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X – ray photoelectron spectroscopy. The effect of conditions such as optimal pH and adsorption time on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption rate were investigated by static equilibrium experiment.

RESULTS: Carboxyl and hydroxyl groups in humic acid were successfully absorbed onto the surface of magnetite. At room temperature, the initial pH of the solution had little effect on the adsorption rate of Pb^{2+} , but had a greater influence on Cd^{2+} . When $pH = 7$, the adsorption rates of Pb^{2+} and Cd^{2+} reached 95%. The optimal adsorption equilibrium time of Pb^{2+} and Cd^{2+} with initial mass concentration of 10mg/L was 360 minutes, and the adsorption process accords with the quasi – second – order kinetic equation. The order of competitive adsorption was Pb^{2+} followed by Cd^{2+} . The Langmuir isothermal adsorption model yielded maximum adsorption capacity of Pb^{2+} and Cd^{2+} of 39.27mg/g and 28.95mg/g, respectively.

CONCLUSIONS: The adsorption capacity of humic acid – modified magnetite was higher than that of magnetite, indicating that the ability of humic acid – modified magnetite was enhanced to adsorb Pb^{2+} and Cd^{2+} in water samples.

KEY WORDS: water samples; Pb; Cd; heavy metals; adsorption; modified magnetite; humic acid; Fourier transform infrared spectroscopy; scanning electron microscopy; X – ray photoelectron spectroscopy