非晶态磷酸锡去除高盐介质中 Pb (II)研究

祝春水^{1,2}, 王丽萍², 贡梅玲¹, 曹文秀¹

(1. 淮海工学院 化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 中国矿业大学 环境与测绘工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:利用合成的非晶态磷酸锡作为吸附剂,研究了多种因素(pH、吸附时间、初始浓度、温度、离子 强度)对吸附剂吸附水溶液中 Pb²⁺的影响。结果表明,非晶态磷酸锡对 Pb²⁺的吸附量随着 pH(3~6)以及 吸附时间的增大而增加。用 Freundlich、Langmuir 模型对等温吸附数据进行处理, Langmuir 方程拟合效 果最好,20℃时饱和吸附量达到 377.36 mg/g。Dubinin-Radushkevich (D-R)模型研究表明,吸附机理属 于化学离子交换。反应机理为非晶态磷酸锡中的 H⁺与溶液中的 Pb²⁺发生了离子交换反应。吸附过程的 热力学研究表明,非晶态磷酸锡对 Pb²⁺的吸附是一个自发的,吸热的过程,升温有利于吸附。离子强度 实验结果表明,高盐强度对非晶态磷酸锡吸附 Pb²⁺有一定的不利影响,但幅度不大,可以用于去除养 殖海水中的 Pb²⁺。所吸附的 Pb²⁺可以用 HCl 解吸,说明非晶态磷酸锡具有重复利用的潜能。

关键词:非晶态磷酸锡;高盐介质;铅;离子交换
中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2011)11-0090-07

随着经济发展的加快,沿海城市的港口建设、临 海工业、近海养殖等海洋开发活动获得了前所未有 的发展,也给近岸海域的环境带来了不利的影响。反 过来,海水污染又损害了水产养殖产品的品质。其中 重金属是影响水产品品质的重要污染物。

重金属离子具有分布范围广,持续时间长,不 易在物质循环和能量交换中分解的特点,可以在生 物体内富集并沿食物链传递,最终危害到人类^[1]。徐 颖^[2]在全国第2次海洋污染基线调查工作基础上,研 究了连云港附近海域水环境质量,结果表明,连云 港附近海域已受到重金属和有机物的污染,其中 Pb 和 Hg 的污染较重。陈秀开等^[3]研究了海州湾近海海 水、沉积物及贝类体内重金属的含量和分布特征,发 现所检7种生物样品共36个,均检出 Hg、As、Cu、 Pb、Cd、Zn 等6种重金属,并都有不同程度的超标。 王晓宇等^[4]发现,四角蛤蜊对 Cd²⁺和 Hg²⁺有较强的 耐受特性,容易产生富集,而不易表现出受胁迫症 状。Kumaqai 和 Sacki^[5]测定日本缀锦蛤体内的重金 属元素发现,Hg、Cd、Pb、As 含量随体长的增长而 增加。

作为一种新兴的重金属去除技术,吸附法具有 投资少、操作简单、适用性强等优点,目前研究十分 活跃。然而,大多数吸附剂的吸附性能都随着离子强 度的增加而快速递减^[6-10],在高盐强度的海水环境 中无法应用。

磷酸锡具有不溶于水和有机溶剂,能耐强的 酸度和一定碱度,耐辐射,热稳定性和机械强度 很强,化学稳定性较高,比表面积大,表面电荷 密度较大等优点。本研究通过化学合成得到非晶 态磷酸锡,用于去除高盐废水中的铅离子。可以 为养殖海水中重金属离子的去除提供有益的参 考和指导。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电子天平(BS224S, 北京赛多利斯天平有限公司); 精密 pH 计(PHSJ-5, 上海雷磁公司); 智能全温 空气振荡器(HZQ-QX, 哈尔滨市东联电子技术开发 有限公司); 电位滴定仪(ZDJ-4A, 上海精密科学仪 器有限公司); 原子吸收分光光度计(TAS-990, 北京 普析通用仪器有限公司); X 射线衍射仪(X'TRA, 瑞

海洋科学 / 2011 年 / 第 35 卷 / 第 11 期

收稿日期: 2010-08-31; 修回日期: 2010-11-28

基 金 项 目: 江 苏 省 海 洋 资 源 开 发 研 究 院 科 技 开 放 基 金 项 目 (JSIMR09D03); 江苏省研究生培养创新工程项目, 淮海工学院自然 科学基金项目(Z2009017)

作者简介:祝春水(1979-),男,浙江江山人,讲师,博士研究生,研 究方向:环境污染治理,电话: 0518-85895410, E-mail: silk588@126.com

± ARL 公司)。

实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 材料制备

按照文献方法制备非晶态磷酸锡^[11]。室温下将 0.3 mol/L 的 SnCl₄逐滴滴加到 0.6 mol/L 的 H₃PO₄ 溶 液中,并且不断搅拌,反应完毕后,过夜陈化。然后 用蒸馏水洗涤产物,直至洗涤液中未检出 Cl⁻。真空 干燥(45℃)、研磨、过 160 目筛,保存于干燥器中备 用。

所得样品的 XRD 图见图 1, 其中在 2θ 为 21°、 26°等位置附近有微弱的磷酸锡的衍射峰, 表明产品 为非晶态磷酸锡(图 1)。



图 1 非晶态磷酸锡 XRD 图

Fig. 1 XRD spectrum of amorphous tin (IV) hydrogenphosphate

1.3 实验方法

1.3.1 吸附平衡实验

称取一定质量的样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 一定体积的 Pb²⁺贮备液,加蒸馏水至 50 mL,得到所 需浓度的溶液,用 0.5 mol/L NaOH 或 HCl 调节溶液 pH,置于恒温振荡器中于一定温度下振荡(120 r/min)。到达反应时间后取出样品,用滤纸过滤,弃 去初始 30 mL 滤液,用火焰原子吸收法测定余下的 滤液中 Pb²⁺的含量。

按下式计算吸附量 q(mg/g):

$q=(C_0 - C_e)V/m$

式中: C_0 为 Pb²⁺的初始质量浓度, mg/L; C_e 为 Pb²⁺的 平衡浓度, mg/L; V为 Pb²⁺溶液体积, L; m为样品质量, g_e

1.3.2 Pb²⁺分析方法

Pb²⁺的浓度用原子吸收光度法(GB/T 7475-1987) 分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 因素的影响

准确移取 50 mL 50 mg/L 的 Pb²⁺溶液 6 份于 250 mL 锥形瓶中,分别调节 pH 至 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 加入 0.100 0 g 样品,在 25 下振荡 24 h 后过滤, 测定浓度。实验结果见图 2。



图 2 pH 对非晶态磷酸锡吸附 Pb²⁺的影响

Fig. 2 Effect of pH on the sorption of Pb (II) with amorphous SnP

pH 对吸附剂的表面电荷和电离程度会产生影响^[12],因而在吸附过程中是一个重要的影响因素。从 图 2 中可以看出,非晶态磷酸锡对 Pb²⁺的吸附量在 3~4.5 范围内随着 pH 的升高而快速增加,当 pH>4.5 时,吸附量没有明显的变化。这可能是因为,当 pH 较低时,溶液中的 H⁺较多,环绕在吸附剂周围,对 正电荷金属离子产生斥力,影响吸附剂对 Pb²⁺的吸 附^[13]。当 pH 升至 4.5 以上时,吸附量 q 值接近非晶 态磷酸锡对 Pb²⁺的吸附能力,基本达到一个动态平 衡,因而吸附量的变化减小。后续吸附实验确定 pH5。

2.2 时间对吸附过程的影响

准确移入 50 mL50 mg/L 的铅标准使用液于一系 列锥形瓶中,调节 pH 至 5.00±0.02,分别加入 0.100 0 g 样品,于温度 20、25、30℃下,分别振荡 10、30、 60、120、180、300、360、480 min 后过滤,测定滤 液中 Pb²⁺浓度,结果见图 3。

由图 3 可知,相同温度下,非晶态磷酸锡对 Pb²⁺ 的吸附量随时间呈现上升趋势,在相同的吸附时间 内,吸附量随着温度的升高而增大。在 60 min 前,由 于吸附剂表面有足够的吸附位点,吸附量迅速增加, 随着 Pb²⁺的覆盖范围越来越大,吸附位点越来越 $\mathcal{P}^{[14]}$, 60 min 以后 q 增加速度减慢, 360 min 以后吸附 量基本达到平衡,由此可以取吸附最佳时间为 360 min。



图 3 不同温度下非晶态磷酸锡吸附 Pb²⁺的动力学曲线 Fig. 3 Effect of time on the removal of lead at different temperatures

Li 等^[15]在 10、20、30、40℃4 个温度下, 用废 弃的小麦粒吸附水溶液中的 Pb²⁺, 均在 30 min 后吸 附达到平衡, 吸附量在 3.4 mg/g 左右。与本实验相比, 吸附速率比本实验快, 但本实验的吸附效果较好, 吸附量为 24.5 ~ 25 mg/g。

2.3 等温吸附研究

准确移取初始浓度为 29、48、96、195、486、 778、973 mg/L 的铅标准溶液各 50 mL, pH 均调至 5.0±0.02,分别投加 0.100 0 g 样品,于 20℃下振荡 360 min 后过滤,测定滤液 Pb²⁺浓度。在 25、30℃下 重复上述实验。结果见图 4。



图 4 非晶态磷酸锡吸附 Pb²⁺的吸附等温线

Fig. 4 Sorption isotherm of Pb²⁺ on amorphous SnP at different temperatures

评价吸附剂吸附能力最好的方法是将整个吸附 过程用吸附等温线来描述。本论文利用 Langmuir 模 型、Freundlich 模型和 Dubinin-Radushkevich 模型进 行拟合。

(1)Langmuir 模型

$$q_{\rm e} = \frac{q_{\rm m} b C_{\rm e}}{1 + b C_{\rm e}} \tag{1}$$

通常写成线性表达式:
$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{q_{\rm m}b} + \frac{1}{q_{\rm m}}C_{\rm e}$$
 (2)

式中: q_m 为平衡时铅离子的最大吸附量, mg/g; C_e 为 溶液平衡浓度, mg/L; b 为与吸附亲和力有关的常数, L/mg。

(2) Freundlich 模型

 $q_{\rm e} = K_{\rm f} (C_{\rm e})^{1/n}$, 两边取对数得

$$\ln q_{\rm e} = \ln K_{\rm f} + \frac{1}{n} \ln C_{\rm e} \tag{3}$$

式中: q_e 是平衡状态下的吸附量, mg/g; C_e 是平衡状态下溶液中金属的浓度, mg/L; K_f 和 n 是两个经验常数, 对于指定的吸附系统, 它们是温度的函数, 分别代表吸附能力和吸附优惠性强度^[16]。

(3) Dubinin-Radushkevich(D-R)等温方程

$$\ln q = \ln q_{\rm m} - \beta \varepsilon^2 \tag{4}$$

ε值可由下式计算得到:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \tag{5}$$

$$E_{\rm s} = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{6}$$

式中: β ——与吸附能有关的常数, mol²/kJ²;

ε——波兰尼吸附势, kJ/mol;

Ce---溶液的平衡浓度, mol/L;

 q,q_m ——平衡吸附量和最大吸附量, mol/g;

E_s——吸附能, kJ/mol。

Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数见表 1。

由表 1 可见, Langmuir 和 Freundlich 模型均可较 好地拟合该等温吸附过程,但 Langmuir 拟合效果更 佳,相关系数 r 达到 0.99 以上。最大吸附量 q_m 随着 温度的升高而增大,说明升温有利于吸附的进行。b是与吸附强度有关的常数,该参数越大,说明趋近 最大吸附量所对应的平衡质量浓度越低,吸附剂的 低质量浓度吸附性能越好^[17],且吸附呈单分子层形 式。

平衡参数 R_L (Separation factor or Equilibrium parameter)定义为:

$$R_{\rm L} = 1/(1 + bC_0) \tag{7}$$

式中: b 为 Langmuir 常数; C_0 为溶液的初始浓度 (mg/L)。

以 R_L 对 C_0 作图,见图 5。

海洋科学 / 2011 年 / 第 35 卷 / 第 11 期

温度(℃)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	相关系数 r	<i>b</i> (L/mg)	$q_{\rm m}({\rm mg/g})$	$K_{ m f}$	1/n	相关系数 r
20	0.995 3	0.038 77	377.36	21.81	0.538 1	0.964 3
25	0.997 1	0.069 04	378.79	31.05	0.498 1	0.960 4
30	0.996 9	0.079 39	408.16	34.33	0.519 2	0.970 1

表 1 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数 Tab. 1 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm



图 5 三个温度下不同浓度的平衡常数 R_L



当 $0 < R_L < 1$ 时,表明有利于吸附, $R_L > 1$ 时表明不 利于吸附^[18],通过计算,本实验中的平衡参数 R_L 均 在 0 至 1 之间。由此看出,选用非晶态磷酸锡作为吸 附剂去除水溶液中的 Pb^{2+} 是可行的,且温度越高, R_L 值越小,越有利于吸附。

上述 Langmuir 和 Freundlich 模型还不足以解释吸 附过程的物理和化学吸附特性,而 D-R 模型可用于判 断吸附过程的性质^[15]。D-R 模型的拟合参数见表 2。

表 3	非晶态磷酸锡所吸附 Pb(II)的解吸率
Tab. 3	Desorption ratios of Pb (II)

表 2 D-R 方程拟合参数

Tab. 2	Parameters	of D-R	equation

温度 (℃)	R	β (mol ² /kJ ²)	<i>E</i> _s (kJ/mol)
20	0.975 6	0.004 79	10.216 9
25	0.976 4	0.004 15	10.976 4
30	0.984 0	0.004 06	11.097 4

D-R 方程中 E_s 值反映了在吸附剂表面每 1mol 离子发生离子交换需要的能量, E_s 值介于 8~16 kJ/mol 之间时,表明该吸附过程是化学离子交换; 当 E_s 值小于 8 kJ/mol 时,表明该吸附过程是物理吸 附过程^[19]。由表 2 可知,在三个温度下 E_s 的值均在 8~16 kJ/mol 之间,因此本实验的吸附机理属于化学 离子交换。

2.4 解吸实验

准确移取 50 mL 1 000 mg/L 铅标准溶液,将 pH 调至 5,投加 0.200 0g 非晶态磷酸锡,振荡 6 h 后过 滤、稀释,测定滤液中 Pb²⁺浓度。收集滤纸上的非晶 态磷酸锡,用少量蒸馏水洗涤,干燥。分别用 0.5、3、 5 mol/L HCl 和 3 mol/LHNO₃溶液浸泡收集的样品, 振荡 6 h 后过滤,稀释,测定解吸液中 Pb²⁺浓度。解 吸实验结果见表 3。

序号	解吸介质	Pb 吸附量(mg)	解吸出的 Pb 量(mg)	解吸率(%)
1	0.5 mol/LHCl	35.0	31.9	91.14
2	3 mol/LHCl	34.2	28.2	92.57
3	5 mol/LHCl	33.9	32.3	95.3
4	3 mol/LHNO ₃	35.1	27.8	79.2

从上表中可以看出, 随着 HCl 浓度增加, Pb²⁺的 解吸率随之提高, 用 5 mol/L HCl 解吸时, 解吸率达 到 95.3%, 解吸效果良好, 说明非晶态磷酸锡具有重 复利用的潜能。表 3 还表明, HCl 比 HNO₃ 更适合作 为解吸介质。

2.5 离子强度实验

通过离子强度实验,可以判断制备的材料在高 盐强度(海水介质)下应用的可行性。

实验中,分别配制 50 mL 铅浓度为 50 mg/L、 NaCl 浓度为 0、0.15、0.3、0.6 mol/L 的混合溶液,其 他条件同 2.3 进行吸附实验。结果见图 6。





徐洁等^[20]研究了离子强度对东北草甸棕壤吸附 Pb²⁺的影响, 在加入 1mol/L NaNO₃ 后, 吸附量由 9 mg/g 降低至 2 mg/g, 说明体系离子强度增大不利于 东北草吸附 Pb²⁺。林友文等^[21]用羧甲基壳聚糖吸附 Pb²⁺, 随着 KNO₃ 浓度增大, 吸附速度逐渐减慢, 吸 附量逐渐减小。李英敏等^[22]用小球藻吸附 Pb²⁺, 以高 氯酸钠调节离子强度, 当浓度由 0.005 mol/L 提高到 0.5 mol/L 时, 去除率由 73.2%降低到 63.8%。

本研究中,随着溶液中的 NaCl 浓度的增加,吸 附量有少量减小。溶液中的 NaCl 浓度达到 0.6 mol/L 时,非晶态磷酸锡对 Pb²⁺的吸附量仍然达到 21.684 mg/g,是不含 NaCl 时吸附量的 87.34 %,说明体系离 子强度对非晶态磷酸锡吸附 Pb²⁺存在不利影响,但 影响幅度不大。

已知海水中的含盐量约为 3 %(约合 NaCl 浓度 0.5 mol/L), 而本研究中 NaCl 设定浓度为 0~0.6 mol/L, 因此, 用非晶态磷酸锡去除养殖海水中的 Pb²⁺是完全可行的。

2.6 热力学研究

Gibbs 自由能 ΔG^0 是衡量反应自发进行的标准, 如果 ΔG^0 为负值, 说明在一定温度下反应是自发进 行的。在吸附反应中, 自由能变 ΔG^0 与平衡常数 k 有 关, 存在以下关系式^[23]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \tag{8}$$

式中: Δ*G*⁰ 是反应自由能变, kJ/mol; *R* 是气体反应常数, 为 8.314 J/(mol·K); *T* 是绝对温度, *K*。*k*= *b*×207.2×1000, *b* 为 Langmuir 常数。

反应体系的熵变和焓变可由 Gibbs-Helmholtz 方 程得到: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ (9) 式中: ΔH^0 为反应焓, kJ/mol; ΔS^0 为反应熵, kJ/(mol·K)。

以 ΔG^0 对 T 作图,其截距即为 ΔH^0 ,其斜率即为 ΔS^0 。不同温度下的热力学参数见表 4。

表 4 非晶态磷酸锡吸附 Pb²⁺的热力学参数

Tab. 4Thermodynamic parameters of Pb2+ sorptionwith amorphous SnP

T/K	ΔG^0 /(kJ/mol)	$\Delta H^0 / (\text{kJ/mol})$	ΔS^0 /(kJ/mol·K)
293	-21.90		
298	-23.71	52.71	0.255
303	-24.46		

由表 4 可见, 各温度下吉布斯自由能 ΔG^0 为负值, 说明非晶态磷酸锡对铅离子的吸附是自发的。随着 温度的升高, ΔG^0 减小, 表明温度越高自发程度越 大。反应焓变 ΔH^0 反映了吸附系统热的变化情况, 在 本实验中 ΔH^0 为正值, 说明非晶态磷酸锡吸附铅为 吸热过程, 升温有利于吸附。

根据熵增原理, $\Delta S^0 > 0$ 意味着反应时吸附界面上 的混乱度增加。这可能是因为 Pb²⁺在溶液中不仅以 简单的离子形式存在,还会发生水解生成 Pb(OH)⁺ 及与水结合形成水合离子,当它们被吸附时,OH⁻及 结合水离解出来,从而增加系统的熵值,导致 $\Delta S^0 > 0$ 。

2.7 反应机理分析

2.7.1 pH 变化与吸附量的关系

吸附反应前,溶液的 pH 值均调节为 5,吸附反 应后,溶液中的 pH 值都不同程度的降低。在 20℃的 等温吸附实验后,分别测定不同初始浓度的剩余溶 液的 pH 值,以样品吸附的 Pb²⁺量为横坐标,吸附前 后的 H⁺变化量为纵坐标作图,见图 7。

由图 7 可见, Pb²⁺吸附量越大, pH 值下降程度越 大, H⁺量增加越多。说明样品的吸附过程为非晶态磷 酸锡中的 H⁺与其表面吸附的 Pb²⁺发生了离子交换反 应。直线的斜率为 2.07, 接近 Pb²⁺与 H⁺的理论反应 摩尔比 2.0, 表明吸附过程可能的反应机理如下: Sn(HPO₄)₂·2H₂O+ Pb²⁺→SnPb(PO₄)₂·2H₂O + 2H⁺。

2.7.2 电位滴定实验

(1) 空白实验: 在溶液杯中加入 50 mL 0.1mol/L的 NaCl 溶液, 用 0.01mol/L的 NaOH 溶液调节

pH, 用电位滴定仪滴定至 pH 为 9 时, 停止滴定。



图 7 Pb²⁺的吸附量与吸附后溶液中 H⁺增加量关系 Fig. 7 Relation between pH and sorption capacity

(2) 在 NaCl 溶液中分别加入 0.100 0 g 非晶态磷 酸锡, 25 mL100mg/L 铅标准溶液,及同时加入上述 两种物质,用电位滴定仪滴定。

以加入的 NaOH 溶液体积为横坐标, 以 pH 为纵 坐标作图, 得图 8、9:



图 8 NaCl 介质中的空白滴定

Fig. 8 pH-titration in the media of NaCl (blank titration)



Fig. 9 pH titration curves in the media of NaCl

将加入样品后的曲线与空白实验做比较可以看 出,加入样品后,溶液的 pH 值明显下降了,进一步 验证了吸附剂对 Pb²⁺的吸附机理是样品吸附的 Pb²⁺ 与样品中的 H⁺发生了离子交换反应。

3 结论

(1) 在 20、25、30℃3 个温度下,吸附过程均很好的符合 Langmuir 等温式,饱和吸附量分别为
 377.36、378.79 和 408.16 mg/g。

(2) 非晶态磷酸锡吸附铅的过程是一个化学离 子交换过程。吸附机理是非晶态磷酸锡中的 H⁺与溶 液中的 Pb²⁺发生了离子交换反应。

(3) 在较高浓度的HCl介质中,非晶态磷酸锡吸附的铅可以解吸回收,说明非晶态磷酸锡具有重复利用的潜能。

(4) 离子强度实验结果表明, 用非晶态磷酸锡 去除高盐度介质(如养殖海水)中的 Pb²⁺是完全可行 的。

参考文献:

- [1] 王晓宇,杨红生,王清.重金属污染胁迫对双壳贝类
 生态毒理效应研究进展[J].海洋科学,2009,33(10):
 112-118.
- [2] 徐颖. 连云港附近海域水环境质量评价[J]. 海洋环 境科学, 2001, 20(4): 54-60.
- [3] 陈秀开,田慧娟,刘吉堂,等.海州湾近海海水、沉积物及贝类体内重金属的含量和分布特征[J]. 检验 检疫学刊,2009,19(5):6-11.
- [4] 王晓宇, 王清, 杨红生. 镉和汞两种重金属离子对四角 蛤蜊的急性毒性[J]. 海洋科学, 2009, 33(12): 24-29.
- [5] Kumaqai H, Sacki K. Variation pattern of heavy metal content of short neck clam *Tapes japonica* with its growth [J]. Bulletin of the Japanese Society of Fisheries Oceanography, 1998, 47(11): 1511-1513.
- [6] 黄鑫,高乃云,张巧丽.改性活性炭对镉的吸附研究[J].同济大学学报(自然科学版),2008,36(4):508-517.
- [7] 刘峙嵘,韦鹏,曾凯.pH 和离子强度对泥煤吸附镍的 影响[J]. 煤炭学报,2007,32(8):854-861.
- [8] 彭华荣,李晓湘. 钠基累托石对水溶液中镍(II)离子的吸附性能[J]. 材料保护,2009,42(2):79-81.
- [9] 张波涛,董德明,杨帆,等.溶液离子强度对自然水体生物膜吸附 Pb²⁺和 Cd²⁺的影响[J].吉林大学学报 (地球科学版),2004,34(4):566-570.
- [10] 张晋京, 王帅, 窦森, 等. 土壤粗胡敏素对铜离子的 吸附作用及其影响因素[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2527-2533.

Marine Sciences / Vol. 35, No. 11 / 2011

- [11] Varshney K G, Rafiquee M Z A, Amita somya. Effect of surfactants on the adsorption behavior of tin(IV) phosphate, cation exchanger for alkaline earths and heavy metal ions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2007, 224-228.
- [12] Mustafa Imamoglu, Oktay Tekir. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks [J]. Desalination ,2008, 228:108-113.
- [13] Ismail Kiran, Tamer Akar, Sibel Tunali. Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of Neurospora crassa[J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 3550-3558.
- [14] Zhang Shuqin, Hou Wanguo. Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 320: 92–97.
- [15] Zhu Liqing, Chai Liyuan, Yang Zhihui, et al. Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4298-4303.
- [16] Jung M W, Ahn K H, Lee Y H. Evaluation on the adsorption capabilities of new chemically modified polymeric adsorbents with protoporphyrin IX [J]. J

Chromatogr A, 2001, 917(1): 87-93.

- [17] 刘丽莉,景有海,欧阳通.水合氧化铈吸附水中磷酸 根特性的研究[J].安全与环境学报,2007,7(2):
 64-67.
- [18] Koble R A, Corrigan T E. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons [J]. Ind Eng Chem, 2004, 279: 307-313.
- [19] Ahmet Sar, Mustafa Tuzen, Ozgur Dogan Uluozlu, et al. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (Cladonia furcata) biomass[J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, 37: 151-158.
- [20] 徐洁,侯万国,周维芝,等.东北草甸棕壤对重金属 铅的吸附行为研究[J].山东大学学报.2007,42(5): 50-54.
- [21] 林友文,陈伟,罗红斌. 羧甲基壳聚糖对铅离子的吸 附性能研究[J]. 离子交换与吸附,2001,17(4): 333-338.
- [22] 李英敏,杨海波,吕福荣,等.小球藻对 Pb²⁺的吸附 及生物吸附机理探讨[J].农业环境科学学报,2004, 23(4): 696-699.
- [23] 邱宇平,陈金龙,李爱民,等.超高交联树脂吸附酚
 类的热力学研究与机理探讨[J].水处理技术,2004, 30(2):82-87.

Removal of lead(II) from hypersaline media with amorphous tin(IV) phosphate

ZHU Chun-shui^{1,2}, WANG Li-ping², GONG Meiling¹, CAO Wen-xiu¹

(1. School of Chemical Engineering, Huai-hai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China; 2. School of Environment Science and Spatial Informatics, China university of Mining and technology, Xuzhou, 221008, China)

Received: Aug., 31, 2010

Key words: amorphous tin(IV) phosphate; hypersaline media; lead; ion exchange

Abstract: Amorphous tin (IV) phosphate was used as an adsorbent to remove Pb (II) from aqueous solution. The extent of adsorption was investigated as a function of pH, contact time, adsorbate concentration, reaction temperature, and ionic strength. Experimental results showed that the amount of adsorbed lead ions increased with the increases of solution pH in the examined range (3~6) and reaction time. The equilibrium data were analyzed using the Freundlich or Langmuir isotherm model depending on temperature. The results showed that the sorption process followed the Langmuir model well. The maximum sorption capacity amounted to 377.36 mg/g at 20°C. The free energy *Es* (kJ/mol) obtained from the D-R isotherm also indicated the sorption process was mediated by an ion-exchange mechanism between Pb²⁺ and H⁺. The negative ΔG^0 values and the positive ΔH^0 and ΔS^0 at various temperatures confirmed the adsorption processes were spontaneous and endothermic. Ionic strength experiments showed that it was feasible for amorphous tin(IV) phosphate in removing Pb²⁺ from hyper-saline media, such as marine culture wastewater. Desorption experiment in the media of HCl solution indicated the adsorbent could be reused, which enhanced its feasibility in practical application.

(本文编辑:康亦兼)