

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019090605

张传巧, 陈静, 吴秋月, 等. Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附行为与机制[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3542-3551.

ZHANG Chuanqiao, CHEN Jing, WU Qiuyue, et al. Adsorption of As(V) on Ce-Mn binary oxide: Behavior and mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3542-3551.

Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附行为与机制*

张传巧¹ 陈静^{2**} 吴秋月³ 张高生⁴ 吴鹏^{1**}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055;

2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台, 264003;

3. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州, 215009;

4. 广州大学, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州, 510006)

摘要 采用氧化共沉淀法制备了新型 Ce-Mn 复合氧化物吸附剂, 通过批式实验, 系统地研究了其对 As(V) 的吸附行为, 并采用 FTIR、XPS 等表征技术研究了其对 As(V) 的吸附机制. 研究表明, 随着 Mn 的引入, 铈锰复合氧化物对 As(V) 的吸附产生了协同效应, 对 As(V) 的吸附容量显著高于单一组分的 CeO₂ 与 MnO₂, 尤其当 Ce/Mn 摩尔比为 3:1 时, As(V) 吸附速率较快, 4 h 吸附量达平衡吸附量的 90.8%; 吸附剂对 As(V) 具有较高的吸附容量, 且酸性条件有利于 As(V) 的吸附, 在 pH 5.0、7.0、9.0 时最大吸附容量分别为 77.8、63.5、39.0 mg·g⁻¹; Freundlich 模型能较好地拟合其对 As(V) 的吸附过程, 离子强度对 As(V) 的吸附影响不大, 溶液中 PO₄³⁻ 与 SiO₃²⁻ 对 As(V) 吸附存在竞争作用, Ca²⁺ 与 Mg²⁺ 则有助于促进 As(V) 吸附. 机制研究结果表明, As(V) 主要通过 Ce-Mn 复合金属氧化物表面形成单齿单核和双齿双核的内层配合物而从溶液去除.

关键词 Ce-Mn 复合金属氧化物, As(V) 吸附, 机制.

Adsorption of As(V) on Ce-Mn binary oxide: Behavior and mechanism

ZHANG Chuanqiao¹ CHEN Jing^{2**} WU Qiuyue³ ZHANG Gaosheng⁴ WU Kun^{1**}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, 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. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials,

Environment Science and Engineering College, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

4. Key Laboratory of Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A novel Ce-Mn binary oxide adsorbent was synthesized via oxidation and co-precipitation method. As(V) adsorption behavior on Ce-Mn bimetal oxide was systematically investigated by batch experiments. As(V) adsorption mechanism was studied using FTIR and XPS techniques. The results indicated that the introduction of manganese oxides into CeO₂ emerged a synergistic effect on As(V) adsorption, which was evidently proved by the much higher adsorption capacity of Ce-Mn bimetal oxide than that of the pure CeO₂ and MnO₂, especially at the Ce/Mn molar ratio of 3:1. The adsorption of As(V) was relatively fast and over 90.8% of the equilibrium adsorption capacity was obtained within 4 h. Ce-Mn bimetal oxide had good performance for As(V) adsorption, especially under acidic conditions. The maximum adsorption capacity was 77.8, 63.5 and 39.0 mg·g⁻¹ at pH

2019 年 9 月 6 日收稿 (Received: September 6, 2019).

* 国家自然科学基金 (51478457) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51478457).

* ** 通讯联系人, Tel: 0535-2109135, E-mail: jchen@yic.ac.cn; Wukun2012@xauat.edu.cn

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
Corresponding author, Tel: 0535-2109135, E-mail: jchen@yic.ac.cn; Wukun2012@xauat.edu.cn

5.0, 7.0 and 9.0, respectively. Freundlich model was more suitable to describe the adsorption isotherm data. The ionic strength had little influence on the adsorption. The coexisting anions PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} inhibited As(V) adsorption, whereas the cations Ca^{2+} and Mg^{2+} slightly enhanced As(V) adsorption. Mechanism investigations suggested that As(V) was probably removed from the solution by forming monodentate mononuclear and didentate dinuclear complexes on the surface of Ce-Mn bimetal oxide.

Keywords: Ce-Mn binary oxide, As(V), adsorption, mechanism.

由于具有高毒性特点,水环境中类重金属砷(As)污染引起了人们广泛关注^[1-2].砷在水体中主要以亚砷酸盐 As(III) 与砷酸盐 As(V) 形式存在^[3].据报道,全世界数以百万计的人在饮用含砷超过世界卫生组织(WHO)规定的饮用水允许量标准($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的水^[4].长期饮用含砷水会引发皮肤癌等一系列的“砷中毒”并发症^[5],而对含砷水的处理一直是研究的热点与重点.

目前,常用的除砷方法有混凝^[6]、吸附^[7]、离子交换^[8]与膜分离^[9]等.吸附法较其他几种方法相比,具有适应范围广、性价比较高、操作易行与环境友好等优点^[10].文献报道的除砷吸附剂主要有生物炭及其负载材料^[11]、工业废弃物^[12-13]、天然矿物类^[14-15]与金属氧化物^[16]等.其中,金属氧化物类吸附剂因其具有较良好的吸附性能被广泛应用于去除水体的砷污染物.与单一组分金属氧化物相比,近年研究表明复合金属氧化物具有更好的砷吸附性能^[17].例如,Zhang等^[18]制备了铁铈复合金属氧化物,对As(V)吸附容量高于单一组分的铈氧化物(CeO_2)和铁氧化物(Fe_3O_4);Li等^[19]利用铈钛复合氧化物吸附As(V),其As(V)吸附容量明显高于单一组分 TiO_2 和铈氧化物;Zhang等^[20]报道的铁锰复合氧化物对As(V)吸附容量也高于单一组分铁氧化物和二氧化锰;Liu等^[21]采用铝锰复合氧化物吸附As(V),研究表明锰氧化物的掺入提高了 AlOOH 的As(V)吸附容量.近期,本研究团队Chen等^[22]合成纳米结构的Ce-Mn复合氧化物对As(III)去除进行研究,然而并未系统研究该类吸附剂对As(V)吸附行为与机制,而对As(V)的系统研究有助于全面深入地了解Ce-Mn复合氧化物的砷吸附特性以及复合氧化物组分间的协同效应.

本研究对不同Ce/Mn摩尔比的系列Ce-Mn复合氧化物进行As(V)吸附实验,确定了最佳Ce/Mn比例;通过扫描电子显微镜(SEM)与透射电子显微镜(TEM)分析了材料的微观表面结构;对Ce-Mn复合氧化物吸附As(V)进行系统研究,提出了其对As(V)可能的吸附机制.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

试剂:硫酸铈 $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 、高锰酸钾(KMnO_4)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠(NaNO_3)、砷酸钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯.

实验仪器:恒温振荡器(DLHR-Q200)、恒温干燥箱(DHG-9140A)、恒温磁力搅拌器(B11-2)、pH计(ORION STAR A211).

1.2 Ce-Mn 复合氧化物的制备

按照设定的Ce/Mn摩尔比,称取一定质量的硫酸铈 $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 和高锰酸钾(KMnO_4)于500 mL烧杯中,溶于300 mL去离子水,向上述溶液中滴入定量的高锰酸钾(KMnO_4)与氢氧化钠(NaOH)混合液,至混合液的pH值为7—8,继续搅拌充分反应60 min至120 min,静置4 h,缓慢倒出上清液,反复洗涤3—4次,过滤,并在60 °C干燥24 h,研磨,过筛保存.

1.3 Ce-Mn 复合氧化物的表征

用扫描电子显微镜(SEM, Gemini1530)与透射电子显微镜(TEM, 日立H-800)、Zeta电位分析仪(Zeta, Nano-ZS90, Malvern)、傅氏变换拉曼红外谱仪(FTIR, Nicolet is10, Thermo SCIENTIFIC) [溴化钾(KBr)压片法制样]、X射线光电子能谱分析仪(XPS, VG ESCALAB 220i-XL)对Ce-Mn吸附剂吸附As(V)前后进行表征.

1.4 吸附实验

吸附实验的试样均置于恒温振荡器振荡(温度 25 °C, 转速 170 r·min⁻¹). 样品用 20 mL 的注射器于设定时刻取样, 水系过滤针头(0.45 μm) 过滤, 电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, Optima DV7000) 测过滤液中 As(V) 浓度. 吸附动力学实验于 1 L 烧杯中进行, 实验试样置于恒温磁力搅拌器搅拌(转速 500 r·min⁻¹).

Ce/Mn 摩尔比对 As(V) 的吸附的影响实验: 将 10 mg 不同 Ce/Mn 比例吸附剂加至 As(V) 溶液(15 mg·L⁻¹, 50 mL), pH (7.0±0.1), 吸附 24 h, 取样测 As(V) 浓度.

不同 pH 条件吸附等温线实验: 将 10 mg 吸附剂加至 As(V) 溶液(5—60 mg·L⁻¹, 50 mL), 调节 pH (5.0±0.1、7.0±0.1、9.0±0.1), 吸附 24 h 取样测 As(V) 浓度.

吸附动力学实验: 将 200 mg 吸附剂加至 As(V) 溶液(20 mg·L⁻¹, 1 L), 初始 pH(7.0±0.1), 在设定的时刻测量溶液的 pH 并取样测 As(V) 浓度.

pH 及离子强度影响实验: 将 10 mg 吸附剂加至 As(V) 溶液(10 mg·L⁻¹, 50 mL), 背景离子 NaNO₃ (0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹), 调节 pH(3.0±0.1) — (11.0±0.1), 吸附 24 h, 取样测 As(V) 浓度.

Mn 的溶出实验: 将 10 mg 吸附剂加至 As(V) 溶液(10 mg·L⁻¹, 50 mL), 调节 pH(3.0±0.1) — (11.0±0.1), 吸附 24 h, 取样测定不同 pH 条件下 Mn 的溶出浓度.

共存离子影响实验: 将 10 mg 吸附剂加至 As(V) 溶液(10 mg·L⁻¹, 50 mL), 分别加入不同浓度的共存离子 SO₄²⁻、PO₄³⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻、Ca²⁺ 与 Mg²⁺ (0、0.1、1.0、10 mmol·L⁻¹), pH(7.0±0.1), 吸附 24 h, 取样测 As(V) 浓度.

SO₄²⁻ 作用分析实验: 将 200 mg 吸附剂加至 As(V) 溶液(50 mg·L⁻¹, 1 L), 初始 pH(7.0±0.1), 分别于吸附 5、20、40、60、120、240 min 取样测 As(V) 浓度, 并用离子色谱仪(IC, Dionex ICS3000) 测定 SO₄²⁻ 的浓度.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 Ce/Mn 摩尔比对 As(V) 吸附性能的影响

不同 Ce/Mn 摩尔比的 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 吸附量的影响如图 1 所示.

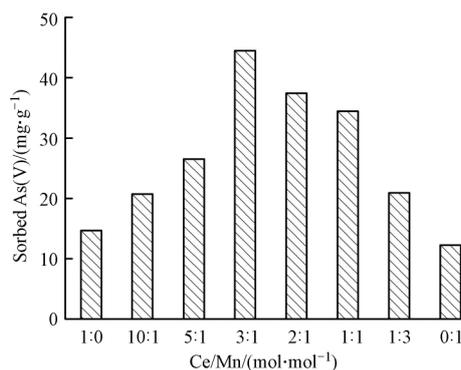


图 1 不同 Ce/Mn 摩尔比对 As(V) 吸附性能的影响

Fig.1 Effect of different Ce/Mn molar ratios on As(V) adsorption

CeO₂ (Ce/Mn = 1:0) 的 As(V) 吸附量为 14.7 mg·g⁻¹, MnO₂ (Ce/Mn = 0:1) 的 As(V) 吸附量为 12.3 mg·g⁻¹. 随着锰元素比例的提高, Ce-Mn 复合氧化物的 As(V) 吸附量不断增加, 当 Ce/Mn 摩尔比 3:1 时, 其 As(V) 吸附量达到最大, 为 44.5 mg·g⁻¹, 分别为 CeO₂ 与 MnO₂ 吸附量的 3.0 倍与 3.6 倍, 且显著高于其理论计算的吸附量 14.1 mg·g⁻¹. 当锰元素所占比例继续增大, Ce-Mn 复合氧化物的 As(V) 吸附量却逐渐下降, 当 Ce/Mn 摩尔比 1:3 时, As(V) 吸附量降至 20.9 mg·g⁻¹, 但仍然高于单一组分 CeO₂ 与 MnO₂ 的 As(V) 吸附量. 推测 Ce-Mn 复合氧化物中 CeO₂ 与 MnO₂ 发生了协同效应. 据报道, Deng 等^[23] 制备的不同摩尔比铈钛复合金属氧化物吸附 As(V), 表明当 Ti/Ce 比为 1/10 时, As(V) 的吸附容量显著高于纯的

CeO₂ 与 TiO₂ 即复合金属氧化物组分间可能存在协同效应,有助于增强复合氧化物的砷吸附性能.而且 组分氧化物之间的比例对其协同作用具有一定的影响.本研究实验条件下,Ce/Mn 摩尔比 3:1 时,Ce-Mn 复合氧化物组分间的协同作用较为明显,对 As(V) 的吸附量较高.由此,选用该摩尔比的吸附剂进行以下研究.

2.2 Ce-Mn 复合氧化物的表征

Ce-Mn 复合氧化物的扫描电镜(SEM)照片[图 2(a)]表明其颗粒呈不规则状,且有一定的团聚现象.较高分辨率透射电镜(TEM)的 Ce-Mn 复合氧化物照片[图 2(b)]显示吸附剂颗粒粒径范围在 20—50 nm.有文献报道,单独的 CeO₂呈棒状微晶颗粒结构,而单独的 MnO₂为片状或层状结构^[18,24].结合 CeO₂与 MnO₂的微观形貌分析,Ce-Mn 复合氧化物与二者的微观形貌明显不同,推断制备过程中锰氧化物包覆在铈氧化物的表面,可能改变了铈氧化物之间、锰氧化物之间的结合形式,形成铈氧化物与锰氧化物的复合结构.

2.3 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附行为研究

2.3.1 吸附等温线

图 3 为 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附等温线(pH 5.0、pH 7.0、pH 9.0).不同 pH 条件下 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附容量大小顺序为: $Q_{pH\ 5.0} > Q_{pH\ 7.0} > Q_{pH\ 9.0}$.分别用 L 模型(Langmuir 模型)与 F 模型(Freundlich 模型)^[22]对 pH 5.0、pH 7.0、pH 9.0 条件下吸附平衡实验数据拟合,拟合参数如表 1 所示, $R^2(F \text{ 模型}) > R^2(L \text{ 模型})$,F 模型拟合的较好,表明发生了多分子层吸附.对于 F 模型中参数 $1/n$, $0.1 < 1/n < 0.5$ 表明吸附过程容易进行^[25].由拟合结果得 3 个 pH 条件下等温线拟合的参数 $1/n$ 均大于 0.1,小于 0.5,表明 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附均容易进行.对于常数 K_F , K_F 值越大,表明吸附材料对吸附质的吸附能力越强^[25].F 模型拟合结果表明 $K_{FpH\ 5.0}(47.8) > K_{FpH\ 7.0}(38.6) > K_{FpH\ 9.0}(25.3)$,表明溶液 pH 5.0 时 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附能力高于 pH 7.0 和 pH 9.0.由 Freundlich 模型拟合曲线可得,实验条件下 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的最大吸附容量分别为 $77.8\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 5.0)、 $63.5\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 7.0)、 $39.0\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 9.0).与文献报道的其它类型的粉末状吸附材料(表 2)对 As(V) 的吸附容量相比,Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 吸附容量较高.

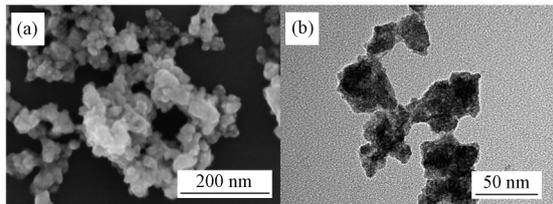


图 2 Ce-Mn 复合氧化物材料扫描电镜照片(a)与透射电镜照片(b)

Fig.2 SEM (a) and TEM (b) images of Ce-Mn binary oxide

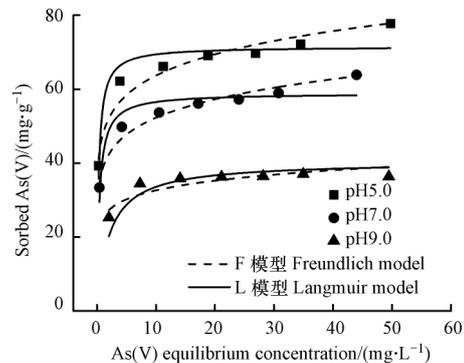


图 3 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附等温线(pH 5.0 pH 7.0 pH 9.0)

Fig.3 Adsorption isotherm of As(V) on Ce-Mn binary oxide (pH 5.0 pH 7.0 pH 9.0)

表 1 Langmuir 和 Freundlich 对 As(V) 的吸附等温线拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for As(V) adsorption

pH	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	$Q_{max} / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
5.0	71.5	3.30	0.90	47.8	0.13	0.95
7.0	58.9	2.39	0.87	38.6	0.13	0.97
9.0	40.4	0.49	0.58	25.3	0.11	0.76

表 2 其它粉末状吸附剂对 As(V) 的最大吸附容量

Table 2 As(V) maximum adsorption capacities of other powder adsorbents

吸附剂 Adsorbent	吸附剂形态 Adsorbent form	初始As(V) 浓度范围 Initial As(V) concentration range/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	最大吸附容量 Maximum adsorption capacity/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	溶液 pH Solution pH	文献 Literature
Ce-Mn 复合氧化物	粉末	5.0—60.0	79.4	5.0	本研究
Ce-Mn 复合氧化物	粉末	5.0—60.0	63.2	7.0	本研究
Ce-Mn 复合氧化物	粉末	5.0—60.0	38.8	9.0	本研究
CeO ₂	粉末	5.0—60.0	27.5	7.0	[22]
MnO ₂	粉末	5.0—60.0	7.8	7.0	[22]
铁锰复合氧化物	粉末	0.5—50.0	69.8	5.0	[26]
铝锰复合氧化物	粉末	1.5—120.0	114.5	7.0	[21]
锆锰复合氧化物	粉末	5.0—40.0	80.0	5.0	[27]
铈铁复合氧化物	粉末	1.0—60.0	32.1	3.0	[28]
铈钛复合氧化物	粉末	0.0—20.0	44.9	6.5	[19]

2.3.2 吸附动力学

Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附动力学与溶液 pH 随时间变化结果如图 4 所示。前 4 h 为快速吸附期, 吸附量达到了平衡吸附量的 90.8%; 4 h 至 24 h (慢速吸附期) 吸附逐渐达到平衡。

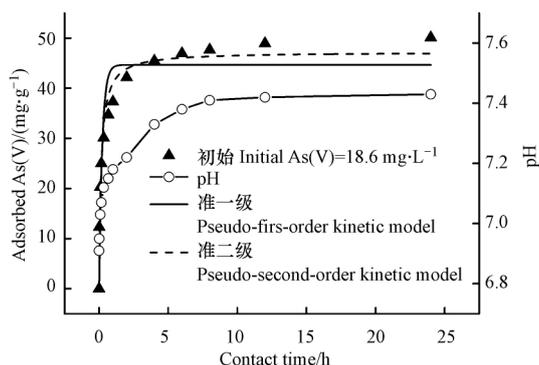


图 4 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附动力学与溶液 pH 变化

Fig.4 Kinetic of As(V) adsorption on Ce-Mn binary oxide and pH value of solution

另一方面,由图 4 可知,快速吸附期,溶液的 pH 值上升很快,由 6.9 升至 7.3。Zhang 等^[20]对铁锰复合氧化物吸附 As(V) 研究中发现金属羟基减少的同时伴随着溶液 pH 上升现象,推测本动力学实验过程中快速吸附期溶液 pH 升高的现象,可能是吸附初期 Ce-Mn 复合氧化物表面的羟基位点较多,磷酸根取代羟基在吸附剂表面发生络合配位反应,产生氢氧根所致。对于慢速吸附期,溶液 pH 值仅由 7.3 升至 7.4 并趋于稳定,推测可能是吸附后期 Ce-Mn 复合氧化物表面吸附逐渐饱和所致。

准一级模型和准二级模型^[22]对 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 的动力学过程拟合参数见表 3。比较两个模型拟合的 R^2 可以得出,准二级模型 $R^2 >$ 准一级模型 R^2 ,表明准二级模型能更好地描述该吸附过程。由于准二级动力学模型是基于吸附速率受化学吸附控制假设提出的,表明 As(V) 在 Ce-Mn 复合氧化物上可能发生了化学吸附^[29]。

表 3 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for As(V) adsorption on Ce-Mn binary oxide

吸附质 Adsorbate	初始As(V) 浓度 Initial As(V) concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model		
		$Q_e /$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_1 /$ h^{-1}	R^2	$Q_e /$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_2 /$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	R^2
As(V)	18.6	44.7	4.36	0.88	47.2	0.14	0.95

2.3.3 pH 及离子强度对 As(V) 的吸附影响

溶液 pH 值为 3—6 时(图 5) ,pH 升高 ,Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附基本无影响;但 pH 值在 6—11 范围内 随着 pH 升高 ,As(V) 吸附量降低.据报道 ,金属氧化物和氢氧化物对酸性阴离子的吸附率呈 pH 值增大而减小的现象^[17].那么 ,由此分析本研究中 pH 对 As(V) 吸附率的影响原因可能是较低 pH 利于 Ce-Mn 复合氧化物表面质子化 ,增大其表面与砷酸盐阴离子的引力 ,从而使其对 As(V) 有较高的吸附;反之 ,较高 pH ,Ce-Mn 复合氧化物表面带负电荷 ,其与砷酸盐的斥力作用增强 ,从而降低了其对 As(V) 吸附^[27].

另一方面 ,图 5 表明了离子强度的改变对 As(V) 吸附的基本无影响.据报道 ,若离子强度的增加使阴离子(砷酸根) 吸附率增大或者不变 ,表明阴离子(砷酸根) 在吸附剂上形成了内层表面络合物;反之 ,若吸附率减少 ,表明形成外层表面络合物^[30].那么推测本研究中 As(V) 可能在 Ce-Mn 吸附剂上形成了内层表面络合物.

同时 ,考察了吸附剂在不同 pH 条件 Mn 的溶出情况 ,如图 5 所示 ,pH 值为 6—11 时 ,吸附反应溶液中锰溶出量均低于《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006) 规定的限值(0.1 mg·L⁻¹) ,只有在较低溶液的 pH(3—5) 时 ,锰溶出量高于《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006) .根据《地表水环境质量标准》(GB3838—2002) ,通常地表水的 pH 值在 6.0—9.0 ,在该 pH 范围内 ,吸附过程中锰溶出量低于生活饮用水标准规定的限值 ,该吸附剂对 As(V) 的吸附具有良好的应用前景.

2.3.4 共存离子对 As(V) 的吸附影响

实际水体会存在不同类别阴离子与阳离子 ,阴离子之间会存在静电斥力 ,阴离子与阳离子会存在静电吸引力 ,那么 ,吸附剂在实际水体应用时 ,这种静电斥力或吸引力可能会对 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 产生一定的抑制或促进作用 ,且离子浓度不同 ,影响程度也可能不同.本研究考察了水体中常见的 4 种阴离子(SO₄²⁻、PO₄³⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻) 与 2 种阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺) 对 Ce-Mn 复合氧化物吸附去除 As(V) 的影响 ,结果如图 6 所示.共存阴离子 SO₄²⁻ 对 As(V) 的吸附影响几乎可以忽略 ,但其它 3 种阴离子(PO₄³⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻) 抑制作用较明显 ,尤其是 PO₄³⁻.4 种共存阴离子对 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 的抑制影响大小顺序为 PO₄³⁻>SiO₃²⁻>CO₃²⁻>SO₄²⁻ ,这可能与它们的离子结构有关^[31-32] ,而离子结构与它们在元素周期表中的位置有较大关系.硅元素(第 3 周期 ,第 IV A 族) 与砷元素(第 4 周期 ,第 V A 主族) 斜对角 ,磷元素(第 3 周期 ,第 V A 族) 与砷元素相邻 ,较之硫元素(第 3 周期 ,第 VI A 主族) 与碳元素(第 2 周期 ,第 IV A 主族) ,磷元素、硅元素的阴离子形态与砷酸根较相似 ,相似的离子结构易导致竞争吸附剂表面活性位点 ,所以导致对 As(V) 吸附有较显著的下降^[33].共存阳离子 Ca²⁺ 与 Mg²⁺ 对 As(V) 的吸附有一定的促进作用 ,可能是共存的阳离子吸附至吸附剂表面 ,增强了吸附剂与吸附质砷酸根阴离子的静电作用力 ,从而促进对 As(V) 的吸附^[34].

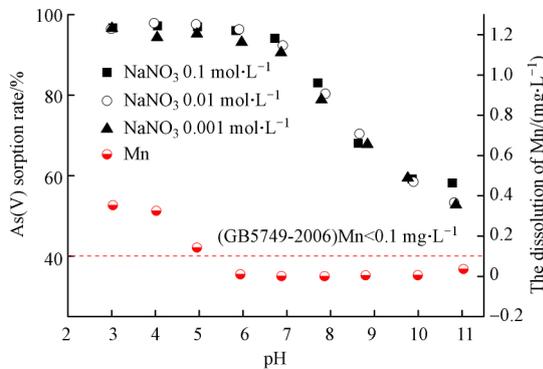


图 5 pH 及离子强度对 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 的影响与不同 pH 条件吸附剂 Mn 的溶出
Fig.5 Effect of pH and ionic strength on As(V) adsorption by Ce-Mn binary oxide and Mn dissolution in the process of As(V) removal at different pH

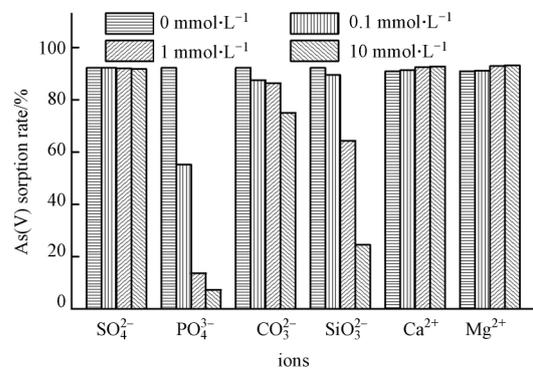


图 6 共存离子对 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 的影响
Fig.6 Effect of coexisting ions on As(V) adsorption by Ce-Mn binary oxide

2.4 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附机制研究

2.4.1 Zeta 电位分析

图 7 为 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 前后 Zeta 电位变化图.结果表明,Ce-Mn 复合氧化物等电点(6.4 左右)处于 CeO₂ 等电点(6.8)与 MnO₂ 等电点(2.4)之间^[18,24].

由图 7 知,吸附浓度为 8.6 mg·L⁻¹ 的 As(V) 后,Ce-Mn 复合氧化物的等电点从 6.4 降至 4.7 左右,而吸附浓度为 16.8 mg·L⁻¹ 的 As(V) 后,Ce-Mn 复合氧化物的等电点从 6.4 下降更多至 2.6 左右.结合文献报道,吸附剂等电点向较低的 pH 值偏移的现象是由于阴离子(硫酸根)与吸附剂(Ce-Mn 复合氧化物)发生了特性吸附,使吸附剂表面带更多的负电荷,且吸附的阴离子(硫酸根)量越多,吸附材料(Ce-Mn 复合氧化物)表面带的负电荷越多^[35-36].由此,本研究中 Ce-Mn 复合氧化物在吸附 As(V) 后等电点降低的现象表明 Ce-Mn 复合氧化物与 As(V) 发生了特性吸附^[20].

2.4.2 FTIR 分析

图 8(a) 是未吸附 As(V) 的 Ce-Mn 复合氧化物红外谱图,从左至右依次为吸附水弯曲振动峰(1624 cm⁻¹);材料表面的 Ce—OH 的特征吸收峰(1502 cm⁻¹)^[37];CO₃²⁻ 不对称伸缩振动峰(1359 cm⁻¹),由于实验是在敞开体系中进行,空气中少量的 CO₂ 吸附至材料表面导致该峰的出现^[38];HSO₄⁻ 振动吸收峰(1175 cm⁻¹);SO₄²⁻ 的振动吸收峰(1109、1053、981 cm⁻¹)^[39].Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 后[图 8(b)],HSO₄⁻ 与 SO₄²⁻ 的振动吸收峰有明显减弱,且出现了 As—O 特征吸收峰(813 cm⁻¹)^[22].同时,Ce—OH 特征吸收峰(1502 cm⁻¹) 明显减弱,当 As(V) 的初始浓度为 16.8 mg·L⁻¹ 时[图 8(c)],上述现象愈加显著.由此推断 Ce-Mn 复合氧化物表面的硫酸根和金属羟基与硫酸根发生了离子交换,促使硫酸根在吸附剂表面发生了络合配位反应.对于硫酸根峰面积的减少现象,相关研究表明,硫酸根与硫酸根离子交换对硫酸根吸附至吸附剂上起重要作用,但硫酸根主要通过是在吸附剂表面取代羟基发生络合反应从溶液中去除^[27,40].这亦与吸附动力学和离子强度影响分析中关于吸附机制的推测相吻合.

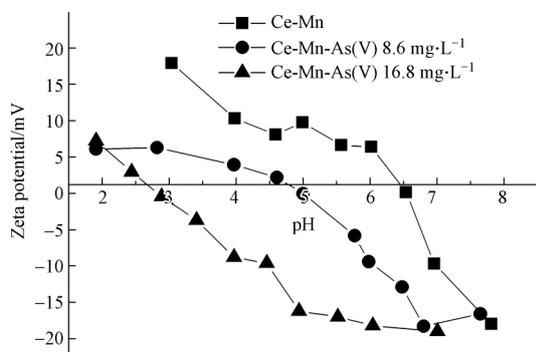


图 7 吸附 As(V) 前后 Ce-Mn 复合氧化物的 Zeta 电位

Fig.7 Zeta potential of Ce-Mn binary oxide before and after As(V) adsorption

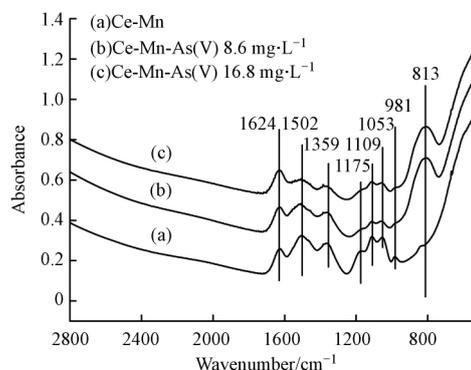


图 8 吸附 As(V) 前后 Ce-Mn 复合氧化物的 FTIR 图谱

Fig.8 FTIR spectra of Ce-Mn binary oxide before and after As(V) adsorption

2.4.3 SO₄²⁻ 作用分析

为进一步验证 SO₄²⁻ 在 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 过程中的作用,测得 As(V) 的吸附量与 SO₄²⁻ 释放的关系,如图 9 所示.随着 As(V) 的吸附量的升高,硫酸根的释放不断加强,且推断吸附每单位的硫酸根,其中 39.7% 归因于表面 SO₄²⁻ 与硫酸根的交换,其余 60.3% 则归因于 Ce-Mn 复合氧化物表面的络合配位反应.由此,进一步说明了硫酸根与硫酸根离子交换在硫酸根的吸附过程重起到了重要作用,这与 FTIR 分析中吸附剂表面吸附 As(V) 后 SO₄²⁻ 的振动吸收峰有明显减弱相吻合,同时亦验证了硫酸根主要通过是在 Ce-Mn 复合氧化物表面发生络合配位反应而被去除.

2.4.4 XPS 分析

Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 的 XPS 分析如图 10 所示.特征峰 45.2 eV 对 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 后拟合效果较好,这与 As(V) 的 3d 结合能范围为 45.2~45.6 eV^[27] 相一致,表明 As(V) 成功地吸

附在 Ce-Mn 复合氧化物表面.

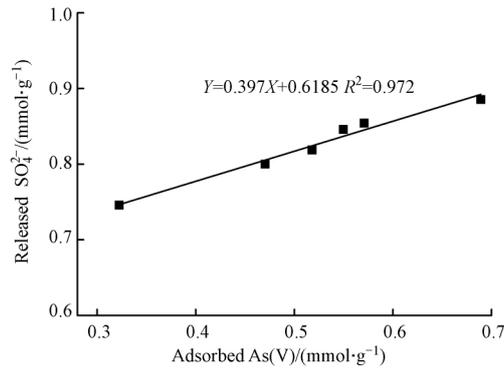


图 9 As(V) 吸附量与 SO_4^{2-} 释放的关系

Fig.9 Relationship between adsorbed As(V) and the amounts of released SO_4^{2-}

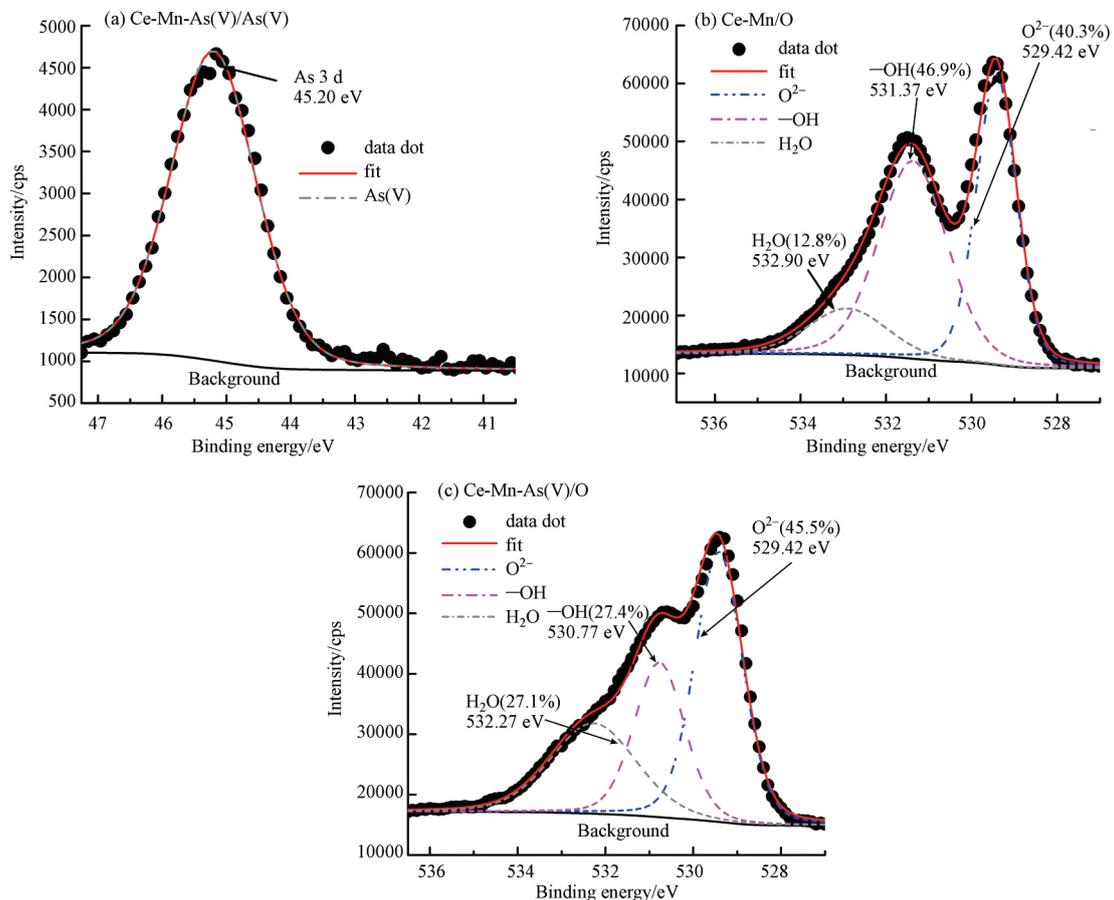


图 10 吸附 As(V) 前后 Ce-Mn 复合氧化物的 XPS 拟合图谱

(a) As 3d 拟合图谱, (b) 吸附 As(V) 前 Ce-Mn 复合氧化物 O1s 拟合图谱, (c) 吸附 As(V) 后 Ce-Mn 复合氧化物 O1s 拟合图谱

Fig.10 XPS fitting spectra of Ce-Mn binary oxide before and after As(V) adsorption

(a) As 3d fitting spectra, (b) Ce-Mn binary oxide fitting O1s spectra, (c) As(V)-loaded Ce-Mn binary oxide fitting O1s spectra

根据氧在吸附过程中存在的形态, O1s 图谱由晶格氧 (O^{2-})、羟基 ($-\text{OH}$) 与吸附水 (H_2O) 的 3 个峰拟合^[22]. Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 前后的 O1s 图谱拟合结果如图 10(b) 与图 10(c) 所示. 据报道, 羟基 ($-\text{OH}$) 比例的变化是评价 Ce-Mn 复合氧化物是否吸附硝酸根的关键^[22]. 吸附前, 吸附剂的羟基 ($-\text{OH}$) 比例为 46.9%. 吸附 As(V) 后, 羟基 ($-\text{OH}$) 比例明显下降至 27.4%. 同时, O^{2-} 由吸附前的 40.3% 增加至 45.5%. 吸附后 Ce-Mn 复合氧化物表面羟基比例的减少以及 O^{2-} 比例的增多表明在吸附过程中

Ce-Mn 复合氧化物中的羟基(—OH) 可能被磷酸根取代,这与 FTIR 分析中的表面羟基特征吸收峰减弱相一致,亦再次表明磷酸根取代 Ce-Mn 复合氧化物的表面羟基而发生络合配位反应。

上述离子强度影响实验以及 Zeta 电位、FTIR、XPS 分析结果表明 As(V) 在 Ce-Mn 复合氧化物表面形成了内层配合物。Zhang 等^[18] 采用 FTIR、XPS 等多种技术研究了 Fe—Ce 双金属氧化物对 As(V) 的吸附机制,发现 As(V) 的吸附主要是通过金属氧化物表面形成单齿单核络合物来实现的; Manning 等^[41] 采用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS) 等技术研究了 MnO₂ 对 As(V) 的吸附机制,表明 As(V) 在 MnO₂ 表面形成了双齿双核的内层配合物而被吸附去除。由此推测 As(V) 在 Ce-Mn 复合氧化物上的吸附机制如图 11 所示,即 As(V) 主要在 Ce-Mn 复合氧化物的表面形成单齿单核和双齿双核的内层配合物而从溶液中被去除。

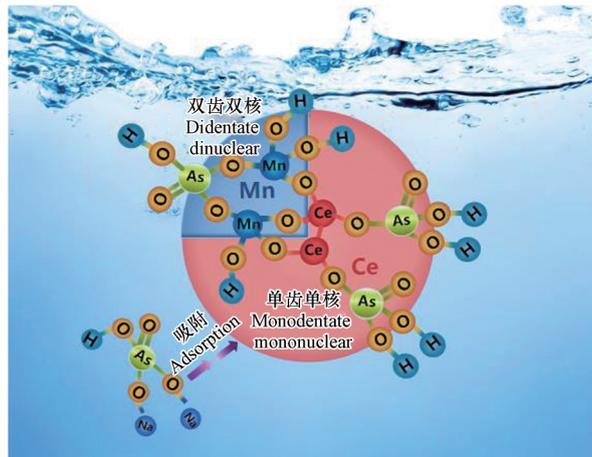


图 11 Ce-Mn 复合氧化物吸附 As(V) 的机制图

Fig.11 The proposed possible mechanism of As(V) adsorption on Ce-Mn binary oxide

3 结论(Conclusion)

本研究制备的 Ce-Mn 复合氧化物对 As(V) 的吸附有显著的协同效应,尤其是 Ce/Mn 摩尔比为 3:1 时;对 As(V) 的吸附速率较快,酸性条件有利于 As(V) 吸附,离子强度对 As(V) 吸附影响不大,4 种共存阴离子对 As(V) 吸附的抑制影响顺序大小: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$,两种共存阳离子 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 对 As(V) 吸附有一定的促进作用。As(V) 主要通过取代 Ce-Mn 复合氧化物表面的羟基形成单齿单核和双齿双核的内层配合物从溶液中被去除。

参考文献(References)

- [1] MANDAL B K, SUZUKI K T. Arsenic round the world: A review[J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 201-235.
- [2] AHMAD A, BHATTACHARYA P. Environmental arsenic in a changing world[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2019, 8: 169-171.
- [3] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568.
- [4] UPPAL J S, ZHENG Q, LE X C. Arsenic in drinking water-recent examples and updates from Southeast Asia[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, 7: 126-135.
- [5] MOHAMMED ABDUL K S, JAYASINGHE S S, CHANDANA E P S, et al. Arsenic and human health effects: A review[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 40(3): 828-846.
- [6] 陈桂霞, 胡承志, 朱灵峰, 等. 铝盐混凝除砷影响因素及机制研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1386-1391.
CHEN G X, HU C Z, ZHU L F, et al. Influencing factors and mechanism of arsenic removal during the aluminum coagulation process[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1386-1391 (in Chinese).
- [7] 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 等. 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除[J]. *环境科学*, 2018, 39(1): 170-178.
ZENG H P, LÜ S S, YANG H, et al. Arsenic(V) removal by granular adsorbents made from backwashing residuals from biofilters for iron and manganese removal[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1): 170-178 (in Chinese).
- [8] LEE C G, ALVAREZ P J J, NAM A, et al. Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 223-229.
- [9] 席北斗, 王晓伟, 霍守亮, 等. 纳滤膜技术在地下水除砷应用中的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 353-360.
(C) XIB-D, WANG X W, HUO S L, et al. Investigation progress of arsenic removal from groundwater by nanofiltration membrane technology[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(2): 353-360 (in Chinese).

- [10] ZHANG W, FU J, ZHANG G S, et al. Enhanced arsenate removal by novel Fe-La composite (hydr) oxides synthesized via coprecipitation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251: 69-79.
- [11] 李蕊, 豆小敏, 韩海荣, 等. 零价铁/炭去除水中的 As(V) [J]. *环境化学*, 2010, 29(4): 669-674.
- [11] LI R, DOU X M, HAN H R, et al. Arsenate removal by zero valent iron/carbon couples [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(4): 669-674 (in Chinese).
- [12] AHMARUZZAMAN M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 166(1): 36-59.
- [13] SASAKI T, IIZUKA A, WATANABE M, et al. Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes [J]. *Waste Management*, 2014, 34(10): 1829-1835.
- [14] SONI R, SHUKLA D P. Synthesis of fly ash based zeolite-reduced graphene oxide composite and its evaluation as an adsorbent for arsenic removal [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 504-509.
- [15] PARK J H, HAN Y S, AHN J S. Comparison of arsenic co-precipitation and adsorption by iron minerals and the mechanism of arsenic natural attenuation in a mine stream [J]. *Water Research*, 2016, 106: 295-303.
- [16] LATA S, SAMADDER S R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 387-406.
- [17] ZHANG G S, REN Z M, ZHANG X W, et al. Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions [J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 4022-4031.
- [18] ZHANG Y, YANG M, DOU X M, et al. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: Role of surface properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 7246-7253.
- [19] LI Z J, DENG S B, YU G, et al. As(V) and As(III) removal from water by a Ce-Ti oxide adsorbent: Behavior and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1): 106-113.
- [20] ZHANG G S, LIU H J, LIU R P, et al. Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2): 820-825.
- [21] LIU T, WU K, XUE W, et al. Characteristics and mechanisms of arsenate adsorption onto manganese oxide-doped aluminum oxide [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, 34(4): 1009-1018.
- [22] CHEN J, WANG J Y, ZHANG G S, et al. Facile fabrication of nanostructured cerium-manganese binary oxide for enhanced arsenite removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1518-1526.
- [23] DENG S B, LI Z J, HUANG J, et al. Preparation, characterization and application of a Ce-Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 1014-1021.
- [24] TAUJALE S, ZHANG H C. Impact of interactions between metal oxides to oxidative reactivity of manganese dioxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2764-2771.
- [25] ZHU J, BAIG S A, SHENG T T, et al. Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 220-228.
- [26] ZHANG G S, QU J H, LIU H J, et al. Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal [J]. *Water Research*, 2007, 41(9): 1921-1928.
- [27] ZHANG G S, KHORSHEH A, PAUL CHEN J. Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium-manganese binary hydrous oxide: Behavior and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 397: 137-143.
- [28] SAHU U K, SAHU M K, MOHAPATRA S S, et al. Removal of As(V) from aqueous solution by Ce-Fe bimetal mixed oxide [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(3): 2892-2899.
- [29] HO Y S, MCKAY G. Kinetic model for lead(II) sorption on to peat [J]. *Adsorption Science & Technology*, 1998, 16(4): 243-255.
- [30] MCBRIDE M B. A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997(4): 598-608.
- [31] GUPTA K, GHOSH U C. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 884-892.
- [32] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境友好型除磷吸附剂 [J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4882-4890.
- [32] FU J, FAN F, LI H N, et al. Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): An environmental friendly sorbent for phosphate removal [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(12): 4882-4890 (in Chinese).
- [33] 张伟, 陈静, 张高生. 铁铜复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(III) 吸附性能研究 [J]. *环境科学*, 2014, 35(11): 4198-4204.
- [33] ZHANG W, CHEN J, ZHANG G S. Preparation and evaluation of Fe-La composite oxide nanoadsorbent for As(III) removal from aqueous solutions [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11): 4198-4204 (in Chinese).
- [34] 杨雪, 陈静, 李秋梅, 等. 新型铁铜铝三元复合氧化物除磷性能与机制研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(2): 501-510.
- [34] YANG X, CHEN J, LI Q M, et al. The adsorption of phosphate on a novel Fe-Cu-Al trimetal oxide: Behavior and mechanism [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(2): 501-510 (in Chinese).
- [35] REN Z M, ZHANG G S, PAUL CHEN J. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 358(1): 230-237.
- [36] HSIA T, LO S L, LIN C F, et al. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 85(1): 1-7.
- [37] GUO H C, LI W J, WANG H Y, et al. A study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides [J]. *Rare Metals*, 2011, 30(1): 58-62.
- [38] LI G L, GAO S, ZHANG G S, et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 235: 124-131.
- [39] LEFÈVRE G. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 107(2): 109-123.
- [40] 吴秋月, 陈静, 张伟, 等. 新型纳米结构铁锰复合氧化物的磷吸附行为与机制研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(6): 1824-1832.
- [40] WU Q Y, CHEN J, ZHANG W, et al. Adsorption of phosphate on a novel nanostructured Ce-Mn binary oxide: Behavior and mechanism [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(6): 1824-1832 (in Chinese).
- [41] MANNING B A, FENDORF S E, BOSTICK B, et al. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(5): 976-981.