

田周扬, 郑倩, 杜晓丽, 等. 天然含铁锰矿对砷的高效去除性能与机制研究 [J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(6): 2143-2153.

TIAN Z Y, ZHENG Q, DU X L, et al. Study on efficient arsenic removal performance and mechanism of natural ferromanganese ore [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(6): 2143-2153.

天然含铁锰矿对砷的高效去除性能与机制研究

田周扬¹, 郑倩¹, 杜晓丽², 陈成³, 李传维³, 涂书新^{1*}

1. 华中农业大学资源与环境学院

2. 武汉芳笛环保股份有限公司

3. 北京建工环境修复股份有限公司

摘要 为开发高效、廉价的水体 As(III) 去除材料, 采用天然铁锰矿 (NFM) 作为吸附剂, 通过动力学、热力学、等温吸附以及吸附/解吸试验评估其对 As(III) 的吸附性能, 结合傅里叶变换红外光谱、扫描电镜以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征手段进行机理分析, 并与铁锰二元氧化物 (FMO)、水钠锰矿 (Bir) 和针铁矿 (Goe) 的吸附特性进行对比。结果表明: NFM 主要由锰氧化物和铁氧化物组成, 铁锰摩尔比为 6:1, 比表面积为 280.4 m²/g, 对 As(III) 的饱和吸附容量为 48.3 mg/g。Freundlich 模型和准二级动力学模型能较好地拟合 NFM 的吸附过程。XPS 等分析表明, NFM 的吸附和氧化的协同作用是去除 As(III) 的关键因素。其中, 锰氧化物展示出优异的氧化 As(III) 的能力, 而铁氧化物具有强的吸附作用。

关键词 As(III); 天然含铁锰矿; 锰氧化物; 铁氧化物; 吸附; 氧化

中图分类号: X52 文章编号: 1674-991X(2023)06-2143-11 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20230058

Study on efficient arsenic removal performance and mechanism of natural ferromanganese ore

TIAN Zhouyang¹, ZHENG Qian¹, DU Xiaoli², CHEN Cheng³, LI Chuanwei³, TU Shuxin^{1*}

1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University

2. Wuhan Fangdi Environmental Protection Co., Ltd.

3. Beijing Construction Engineering Group Environmental Remediation Co., Ltd.

Abstract In order to develop an efficient and inexpensive material for As(III) removal from water, natural ferromanganese ore (NFM) was used as adsorbent. Kinetic, thermodynamic, isothermal adsorption and adsorption/desorption experiments were conducted to evaluate the adsorption performance of As(III). The mechanism was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and the adsorption characteristics were compared with those of iron-manganese binary oxide (FMO), birnessite (Bir), and goethite (Goe). The results showed that NFM was mainly composed of manganese oxide and iron oxide, with a Fe-Mn molar ratio of 6:1, the specific surface area of 280.4 m²/g, and a saturation adsorption capacity of 48.3 mg/g for As(III). The Freundlich model and the pseudo-second order kinetic model could better fit the adsorption process of NFM. XPS and other characterization analyses indicated that the synergistic effect of adsorption and oxidation of NFM was the key factor for As(III) removal. Among them, manganese oxides exhibited excellent oxidation of As(III), while iron oxides had strong adsorption.

Key words As(III); natural ferromanganese ore; manganese oxide; iron oxide; adsorption; oxidation

砷(As)是一种具有高毒性和致癌性的类金属元素, 广泛分布于多种环境介质中, 人类长期摄入砷污染的饮用水可能会导致皮肤病、肝肾疾病甚至癌症等严重的健康问题^[1-2]。随着人们对砷毒性和致癌性

的认识不断提高, 1993年世界卫生组织(WHO)将饮用水中砷的浓度限值从 50 μg/L 降至 10 μg/L^[3]。在自然水体中, 无机砷化合物毒性是有机砷化合物毒性的 100 倍, 其中无机砷包含砷酸盐[As(V)]和亚砷

收稿日期: 2023-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42277392); 国家重点研发计划项目 (2018YFC1800305)

作者简介: 田周扬 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染修复, tianzy@webmail.hzau.edu.cn

* 责任作者: 涂书新 (1962—), 男, 教授, 主要从事环境污染与修复, stu@mail.hzau.edu.cn

酸盐〔As(III)〕2种重要的氧化态。在 pH 为 6.0~8.5 的地下水中,还原条件下 As(III) 以不带电的 H_3AsO_3 为主,而氧化条件下 As(V) 以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAso_4^{2-}$ 的形式出现^[4-5]。研究表明,As(III) 比 As(V) 具有更大的毒性、溶解性和迁移性,将 As(III) 氧化为 As(V) 后再去除被认为是一种可行、高效的除砷方法^[6-7]。

吸附技术由于其效率高、操作简单、去除效果好等优点而被认为是最有效的除砷手段^[8-13],开发高效、廉价、环境友好的砷吸附剂被广泛报道,例如水钠锰矿、针铁矿、二氧化锰、活性炭和水铁矿等。然而,单一金属氧化物材料对重金属的吸附去除效果远不如多金属材料的吸附效果,因此,为了提高吸附剂从水相中去除砷的能力,大量研究人员利用多金属双氧化物,如 Fe-Al^[14]、Fe-Mn^[15]、Fe-Ni^[16] 等作为吸附剂氧化和吸附 As(III),其中 Fe-Mn 双金属材料因其效率高、亲和力强、比表面积大,是最常用的吸附剂之一。大量试验表明,Fe-Mn 双金属氧化物结合了锰氧化物的氧化性能和铁氧化物的高吸附能力,对重金属有更高的吸附能力和去除效率^[17-18]。据报道,具有丰富羟基的 $MnFe_2O_4$ 对 As(III) 表现出良好的吸附性能,其吸附容量为 718 $\mu\text{g/g}$,而 Fe_3O_4 和 Mn_3O_4 的吸附容量分别只有 32.2 和 8.9 $\mu\text{g/g}$ ^[19]。然而,合成双金属氧化物去除砷的成本高,操作复杂,对环境不友好,目前关于利用天然含铁锰矿除砷的研究报道较少,其机制也尚不明确。因此,笔者以天然含铁锰矿(NFM)为研究对象,评估其对砷的吸附性能,探讨其对砷的吸附行为与机制,以期为天然矿物修复水体砷污染技术的开发提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

NFM 采自湖南某地的天然含铁锰矿石,经水洗、自然风干后研磨至 100 目。As(III) 储备液采用碱溶三氧化二砷(As_2O_3)制备而成。化学试剂 $NaNO_3$ 、 $KMnO_4$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 HCl 、 $NaOH$ 、 As_2O_3 等均为分析纯,购于国药化学试剂有限公司。所有水溶液均使用 18.25 $M\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

1.2 FMO、Bir 和 Goe 的合成

采用以化学法合成的铁锰二元复合氧化物(FMO)、水钠锰矿(Bir)和针铁矿(Goe)作为对比材料。FMO 依据 Zhang 等^[20]报道的方法合成:按锰铁摩尔比为 1:3.4 称取一定量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $KMnO_4$,分别溶解后将 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液倒入

$KMnO_4$ 溶液中,同时用 5 mol/L $NaOH$ 调节溶液 pH 为 7~8,在室温下搅拌 1 h 后得到的沉淀物即为 FMO。Bir 根据 Mckenzie^[21]报道的方法合成:将 35 mL 浓盐酸以 0.7 mL/min 加入到 500 mL 的 0.4 mol/L $KMnO_4$ 溶液中,反应得到的沉淀即为水钠锰矿。Goe 采用 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液在 70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下老化 72 h 得到^[22]。

1.3 等温吸附曲线

在等温吸附试验中,首先称取 0.15 g 吸附剂粉末于 50 mL 离心管中,然后分别加入初始浓度为 10、20、40、80、160、240、400、800 mg/L 的 As(III) 溶液 15 mL;在 298 K、pH 为 7.0 \pm 0.2 的条件下,密封并置于恒温振荡器(180 r/min)中反应 24 h,每个试验做 3 个平行。反应结束后,悬浮液经 0.45 μm 的滤膜快速过滤,并采用原子荧光光谱仪(AFS,北京吉天)测定滤液中的剩余砷浓度。根据式(1)计算砷吸附容量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附剂的砷吸附容量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为 As(III) 溶液的初始和剩余浓度,mg/L; V 为 As(III) 溶液的体积,L; m 为吸附剂质量,g。

使用 Freundlich^[23] 和 Langmuir 等温线模型^[24] 来描述 As(III) 在吸附剂上的吸附情况,分别由式(2)和式(3)表示:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{bC_e q_m}{1 + bC_e} \quad (3)$$

式中: K_f 为 Freundlich 常数,mg/g; n 为非均质系数; b 为 Langmuir 常数,L/mg; q_m 为平衡时吸附剂的砷吸附容量,mg/g。

1.4 吸附热力学

在吸附热力学试验中,称取 0.15 g 吸附剂粉末于 50 mL 离心管中,与 15 mL 240 mg/L 的 As(III) 溶液混合;然后分别在温度为 278、298 和 308 K 条件下,将离心管密封并置于恒温振荡器(180 r/min)中振荡 12 h,每个试验做 3 个平行。反应结束后,悬浮液经 0.45 μm 的滤膜快速过滤,并采用 AFS 测定滤液中的剩余砷浓度。根据以下公式计算吸附 As(III) 的热力学参数 ΔG_0 (吉布斯自由能)、 ΔH_0 (焓)和 ΔS_0 (熵):

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT} \quad (5)$$

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (6)$$

式中: R 为理想气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为溶液

的温度, K ; K_c 为吸附平衡常数; C_s 为吸附剂上 As(III) 的平衡浓度, mg/L。

1.5 吸附动力学

在吸附动力学试验中, 首先称取 0.15 g 吸附剂粉末于 50 mL 离心管中, 与 15 mL 240 mg/L 的 As(III) 溶液混合; 然后在 298 K、pH 为 7.0±0.2 的条件下, 将离心管密封并置于恒温振荡器 (180 r/min) 中反应, 分别于 10、30、60、120、240、480、960、1 440 和 2 880 min 取样, 每个试验做 3 个平行。反应结束后, 悬浮液经 0.45 μm 的滤膜快速过滤, 并采用 AFS 测定滤液中的剩余砷浓度。

采用准一级动力学模型^[25]和准二级动力学模型^[26-27]来拟合吸附数据, 如式(7)和式(8)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

式中: q_t 为时间 t 时吸附剂对 As(III) 的吸附量, mg/g; K_1 为准一级动力学模型吸附速率常数, min⁻¹; K_2 为准二级动力学模型吸附速率常数, g/(mg·min)。

1.6 pH 影响试验

在探究初始溶液 pH 对 NFM 去除 As(III) 的影响试验中, 首先称取 0.15 g 吸附剂粉末于 50 mL 离心管中, 与 15 mL 20 mg/L As(III) 溶液混合, 然后利用 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 溶液将初始 pH 分别调至 1、3、5、7、9, 并以 0.01 mol/L NaNO₃ 作为背景离子; 在 298 K 条件下, 将离心管密封并置于恒温振荡器 (180 r/min) 中反应 12 h, 每个试验做 3 个平行。反应结束后, 悬浮液经 0.45 μm 的滤膜快速过滤, 并采用 AFS 测定滤液中的剩余砷浓度。

1.7 吸附/解吸试验

在吸附/解吸试验中, 首先称取 0.15 g 吸附剂粉末于 50 mL 离心管中, 然后加入 15 mL 20 mg/L As(III) 溶液, 在 298 K、pH 为 7.0±0.2 的条件下, 将离心管密封并置于恒温振荡器 (180 r/min) 中反应 24 h, 每个试验做 3 次平行。反应结束后, 悬浮液经 0.45 μm 的滤膜快速过滤, 保留上清液。然后用饱和氯化钠清洗固体样品 2 次, 再分别添加 15 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液进行解吸试验, 在 298 K 条件下, 将离心管密封并置于恒温振荡器 (180 r/min) 中反应 24 h。反应结束后, 悬浮液经 0.45 μm 的滤膜快速过滤, 保留上清液。采用 AFS 测定解吸前后上清液中的剩余砷浓度。砷的去除率(η)按下式计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (9)$$

1.8 元素测定及物相表征

称取 150 mg 固体吸附剂于 50 mL 锥形瓶中, 加

入 10 mL 混酸(HNO₃ 与 HCl 体积比为 1:3)后在电热板上进行消解, 采用原子吸收光谱仪(AAS, AA-240, Agilent, 美国)测试 NFM、FMO、Bir 和 Goe 中的铁和锰元素含量, 采用 AFS 测试溶液中的总砷浓度。

比表面积 (SSA) 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算; 采用 VEGA3 XMU (Tescan, 中国) 扫描电镜 (SEM) 分析吸附剂的形貌特征; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 采用 Bruker Equinox 55 (Bruker, 德国) 和 OPUS 软件测试, 光谱范围为 400~4 000 cm⁻¹; 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) (XSAM800, Kratos, 英国) 检测吸附剂表面的结合能, 并通过 Avantage 软件以 C1s 峰 (284.8 eV) 作为校正标准进行拟合; X 射线衍射仪 (XRD) (D8 ADVANCE, 荷兰) 用于检测吸附剂的晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

吸附剂的元素组成如表 1 所示。NFM 中主要含有 Fe、Mn、Al、Ca、Si、P 等元素, 且 Fe 和 Mn 的含量占总量的 84.1%, 表明天然铁锰矿以 Fe、Mn 为主, 同时含有部分杂质的矿物材料, 可能是由于天然铁锰矿形成条件复杂导致的。比表面积测试结果表明, NFM (280.4 m²/g) 的比表面积最大, 其次是 FMO (268.8 m²/g)、Bir (102.9 m²/g) 和 Goe (95.8 m²/g); 且相比 FMO, NFM 铁锰比更高 (表 2)。

表 1 NFM 元素含量分析

Table 1 Percentage content of each element of

NFM				%
元素	含量	元素	含量	
Fe	72.32	P	0.76	
Mn	11.78	Zn	0.09	
Ca	0.33	Ni	0.04	
Si	3.46	As	0.01	
Al	2.52	Pb	0.02	
Mg	0.27	Cr	0.01	

注: 仅显示含量大于 0.01% 的元素。

对 NFM、FMO、Bir 和 Goe 的 XRD 图谱[图 1(a)] 的分析结果表明, NFM 和 FMO 的结晶性较差, 锰氧化物和铁氧化物是其主要成分。NFM 是各种矿物的混合物, 包括针铁矿 (FeOOH, JCPDS 01-0401)、软锰矿 (MnO₂, JCPDS 12-0716) 和赤铁矿 (Fe₂O₃, JCPDS 24-0072), 并含有少量石英 (SiO₂, JCPDS 46-1045)[图 1(a)]。这与 Allard 等^[28] 观察到的结论相

表 2 吸附剂的 Fe、Mn 含量和比表面积

Table 2 Fe, Mn content and specific surface area of the adsorbent

吸附剂	元素含量/%		铁锰比	比表面积/(m ² /g)
	Fe	Mn		
NFM	72.3	11.8	1:6.12	280.4
FMO	46.9	13.5	3.47:1	268.8
Bir		52.3		102.9
Goe	67.4			95.8

似, 由于在自然条件下形成, 天然氧化锰中含有 1.96% 的 SiO₂。

FTIR 图谱〔图 1(b)〕表明, 在 3 379~3 415 和 1 629~1 634 cm⁻¹ 处的峰分别对应 H—O—H 的拉伸振动和弯曲振动, 显示了吸附剂表面存在物理吸附的水分子^[29-30]; 在 1 382、1 383 和 1 384 cm⁻¹ 处的峰对应 NO₃⁻ 的振动, 这是由于 NaNO₃ 作为溶液背景电解质得到的^[20]; 在 458、471 和 445 cm⁻¹ 的特征峰分别为 NFM、FMO、Bir 结构中 Mn—O 的振动^[31]。研究表明^[32], 920 cm⁻¹ 处的特征峰很可能是 Mn—Mn—OH, 并随着 Co²⁺ 离子交换反应而减少, 这与 918 cm⁻¹ 处的峰类似。889、976~1 122 和 790~898 cm⁻¹ 处的峰被认为是 NFM、FMO 和 Goe 中包含的铁(氢)氧化物内的 Fe—O 弯曲振动^[33]。

2.2 吸附剂性能及影响因素

2.2.1 等温吸附曲线

在 298 K、pH 为 7.0±0.2 的条件下, As(III) 在吸附剂上的吸附等温线如图 2 所示。FMO 和 NFM 对 As(III) 的 *q_m* 分别为 67.28、47.8 mg/g; 而 Bir 和 Goe 显示出较低的吸附能力, 其 *q_m* 分别为 31.09 和 45.57 mg/g。Joshi 等^[34] 也报道了类似的现象, 对于芳香族有机砷的吸附, FMBO(铁和锰的二元氧化物) 比 FeOOH 和 MnO₂ 具有更高的降解效率。

采用 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合吸附数据, 吸附参数见表 3。Freundlich 等温线模型比 Langmuir 等温线模型更能解释 As(III) 在 NFM、Bir 和 Goe 上的吸附, 其 R² 均大于 0.97; 而在 FMO 上, Langmuir 等温线模型更适合, R² 为 0.973。对于 4 种吸附剂, Freundlich 模型的 R² 很高, 说明吸附过程中存在着非均匀表面吸附。此外, FMO 和 NFM 较高的吸附能力可能首先归因于其表面有比 Bir 和 Goe 表面更多的活性位点, 这也被表 2 中的比表面积所证明。综上, NFM 作为吸附剂对砷的去除能力明显高于纯铁或锰氧化物。

2.2.2 吸附热力学

为了探究温度对 As(III) 在不同吸附剂上吸附的影响, 在 278、298 和 308 K 下进行了热力学试验, 结果如图 3 所示。As(III) 在 NFM、FMO、Bir 和 Goe

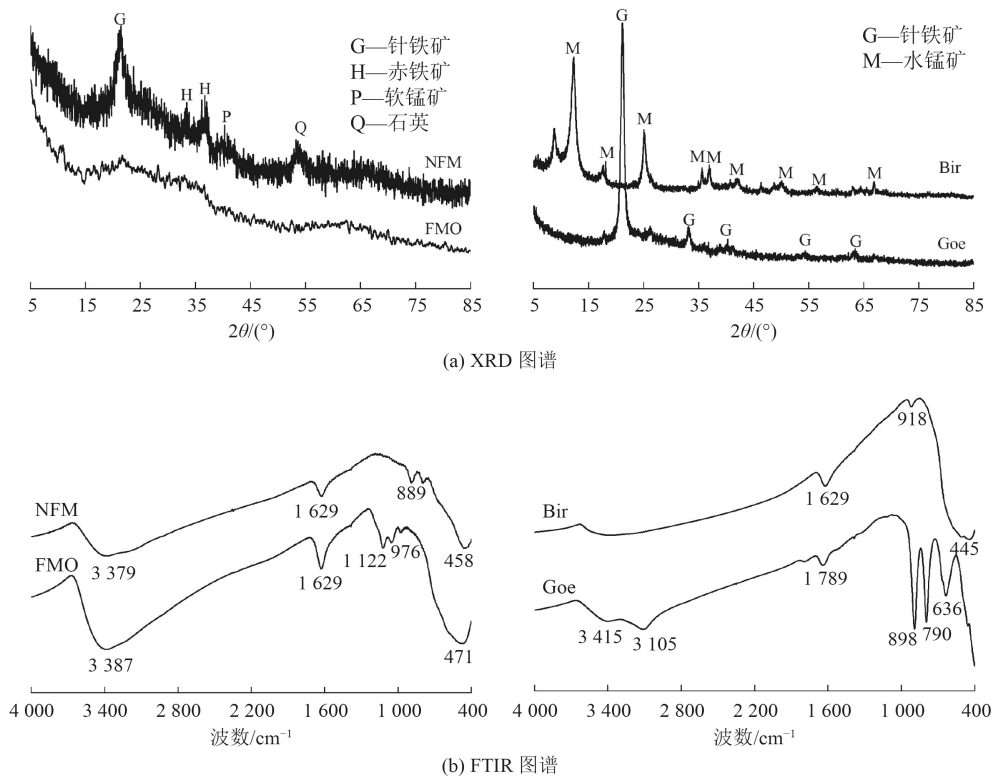


图 1 吸附剂的 XRD 与 FTIR 图谱

Fig.1 XRD spectrum and FTIR spectra of original adsorbents

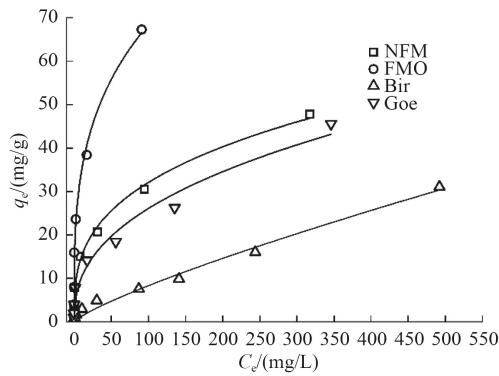


图 2 吸附剂对 As(III) 的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherm plot of As(III) on adsorbents

表 3 吸附剂对 As(III) 的吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Table 3 Langmuir and Freundlich model parameters for adsorption of As(III) on adsorbents

吸附剂	Langmuir模型			Freundlich模型		
	q_m	b	R^2	K_f	n	R^2
NFM	48.3	0.064 9	0.962	8.07	3.36	0.998
FMO	70.9	0.350 0	0.973	17.4	3.09	0.957
Bir	33.2	0.006 0	0.662	0.86	1.91	0.977
Goe	44.3	0.038 0	0.905	5.81	3.04	0.984

上的吸附能力随温度的升高而增加,随着 $1/T$ 的增加,各热力学曲线均呈下降趋势,说明温度的升高有利于 As(III) 在吸附剂上的吸附,这是因为分子的运动速度加快,As(III) 与吸附剂之间碰撞的机会增加导致的^[35]。由表 4 可见, ΔH_0 均大于 0,表明吸附过程为吸热反应,升高温度有利于吸附反应的进行; ΔG_0 均为负值,且其绝对值随着温度的升高而增加,表明 As(III) 的吸附反应是自发进行的,且反应温度越高,吸附剂与 As(III) 的吸附作用力越强^[36]。

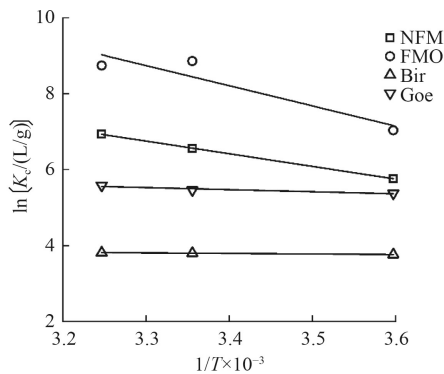


图 3 $\ln K_c$ 与 $1/T \times 10^{-3}$ 的拟合线

Fig.3 Fitting plot of $\ln K_c$ versus $1/T \times 10^{-3}$

2.2.3 吸附动力学

吸附动力学是确定吸附剂对 As(III) 吸附效率的

表 4 不同温度下 As(III) 在吸附剂上吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of As(III) adsorption on adsorbents at different temperatures

吸附剂	ΔG_0 /(kJ/mol)			ΔH_0 /(kJ/mol)	ΔS_0 /[J/(K·mol)]	R^2
	278 K	298 K	308 K			
NFM	-41.0	-44.0	-45.4	27.7	0.014 8	0.999 9
FMO	-16.6	-20.9	-23.1	44.2	0.218 0	0.871 4
Bir	-8.71	-9.42	-9.77	1.18	0.035 6	0.989 9
Goe	-12.4	-13.6	-14.2	4.55	0.061 0	0.893 6

最重要特性之一。如图 4 所示, As(III) 浓度为 240 mg/L 时,在 0~360 min 的初始反应阶段内,As(III) 的吸附量迅速增加,在反应 180 min 后达到了吸附平衡状态。当反应 4 h 时,观察到 NFM 上的 q_t 为 16.99 mg/g,达到其饱和吸附容量的 72.35%。经动力学拟合发现, NFM 的 As(III) 吸附容量比 Bir 和 Goe 高,仅次于 FMO。即 NFM 的 As(III) 饱和吸附容量为 21.78 mg/g, FMO 为 23.82 mg/g, Bir 为 7.44 mg/g, Goe 为 17.57 mg/g。试验数据由准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合,其动力学参数和相关系数 (R^2) 见表 5。由表 5 可知,准二级动力学 (R^2 大于 0.99) 比准一级动力学更适合说明 As(III) 在吸附剂上的吸附情况。从图 4 可以看出,在初始阶段 (<60 min),快速吸附可能是由于吸附剂外表面有很多可用的吸附点;在下一阶段 (120~240 min),As(III) 的吸附和氧化逐渐耗尽了吸附剂表面的活性位点,导致 As(III) 去除率下降。

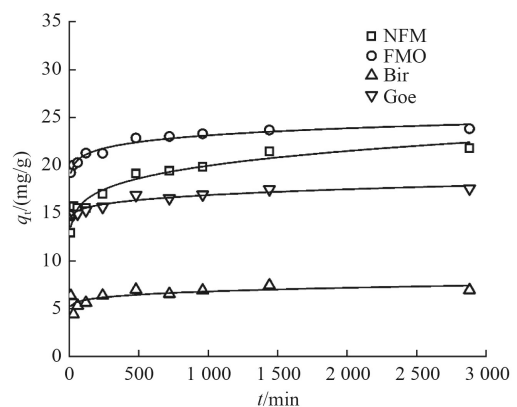


图 4 吸附剂对 As(III) 的吸附动力学

Fig.4 Adsorption kinetics of As(III) on adsorbents

2.2.4 pH 影响试验

溶液的初始 pH 会影响砷和吸附剂的表面特性。图 5 显示初始 pH 为 1.0~9.0 范围内 As(III) 在不同吸附剂上的吸附情况。FMO、NFM、Bir、Goe 的电荷零点依次为 7.02、5.92、2.27 和 7.30。当溶液的初始 pH 在 1.0~9.0 范围内时,As(III) 主要以

表 5 准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合参数
Table 5 Fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型			
	q_{e1}	K_1	R^2	q_{e2}	K_2	h_0	R^2
NFM	8.22	0.124	0.983	21.9	0.056 3	27.0	0.998 6
FMO	5.68	0.196	0.966	23.9	0.153	87.4	0.999 9
Bir	1.14	0.068 9	0.205	7.07	0.559	27.9	0.998 5
Goe	4.23	0.187	0.955	17.6	0.175	54.2	0.999 7

中性 (H_3AsO_3) 状态存在。初始 pH 对 NFM 和 FMO 的吸附效果无明显影响。在反应体系 pH 为 1.0 时, As(III) 在 FMO 和 NFM 上的吸附量分别为 23.23 和 20.84 mg/g, 但在 Bir 和 Goe 上的最大吸附量仅为 9.879 和 18.45 mg/g。As(III) 在 Bir 上的吸附量随着溶液 pH 的增加而减少, 这可能是由于 Bir 表面的羟基去质子化而带负电, 导致 Bir 表面吸附的砷被有效解吸^[37]。Goe 对 As(III) 的吸附能力明显高于 Bir, 在 pH 为 1.0~5.0 的范围内, 吸附量随着 pH 的增加而迅速增加, 随后又缓慢增加。这可能是由 2 个因素造成的: 1) 在酸性条件下 (pH 小于 5.0), Goe 的结合面存在大量的氢离子 (H_3O^+), 导致砷氧阴离子的去除率迅速增加; 2) 在较高的 pH 条件下 (pH 为 9.0), Goe 的表面带负电荷与砷物种之间存在静电排斥, 这与 Jaiswal 等^[38]的研究结果相似。此外, As(III) 的吸附被吸附剂表面羟基形成的内球表面复合物所抑制^[39], 导致对其吸附速率降低。

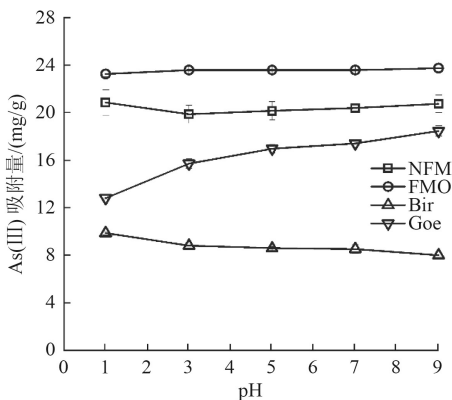


图 5 pH 对吸附剂吸附 As(III) 的影响

Fig.5 Effect of pH on the adsorption of As(III) on adsorbents

2.2.5 稳定性试验

As(III) 可以通过离子交换、物理吸附或化学键的方式吸附在吸附剂上。为了检验吸附剂吸附 As(III) 后的稳定性, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 对 As(III) 进行解吸, 结果见图 6。NFM、FMO、Bir 和 Goe 对 As(III) 的吸附率分别为 88.2%、99.6%、41.6% 和

78.8%, 采用 0.1 mol/L NaOH 解吸后, 其解吸率分别为 43.3%、47.3%、32.4% 和 36.8%。这可能是由于 NaOH 提供了大量的 OH⁻ 阴离子, 使其与吸附在吸附剂表面的砷物种产生强烈的竞争效应导致的^[40]。

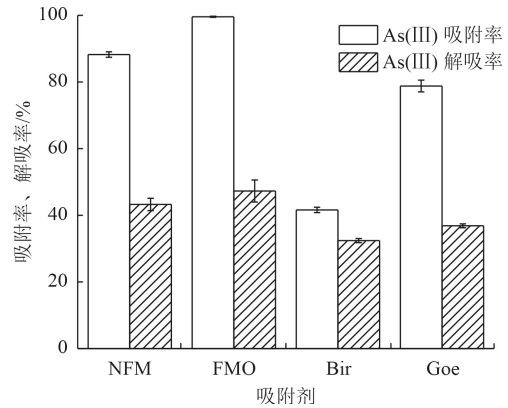


图 6 吸附剂对 As(III) 的吸附和解吸

Fig.6 Adsorption and desorption of As(III) on adsorbents

2.3 NFM 去除 As(III) 机制

前期试验结果表明, NFM 作为吸附剂对水相中的砷具有良好的吸附性能, 在中性条件下 (pH 为 7.0) NFM 的吸附能力较高。为深入了解 NFM 与水相砷的界面关系, 应用 XRD、FTIR、SEM 及 XPS 等表征手段进行分析。图 7 为 As(III) 在 4 种吸附剂上吸附前后的 XRD 图谱。由图 7 可见, NFM 是各种矿物的混合物, 包括针铁矿 ($FeOOH$, JCPDS 01-0401)、软锰矿 (MnO_2 , JCPDS 12-0716) 和赤铁矿 (Fe_2O_3 , JCPDS 24-0072), 并含有少量石英 (SiO_2 , JCPDS 46-1045)。然而, 当吸附 As(III) 后, Bir 和 Goe 上观察到吸附 As(III) 后 MnO_2 和 $FeOOH$ 的峰强度较弱, 这与 NFM 和 FMO 相似, 显示出 MnO_2 和 $FeOOH$ 在 As(III) 的吸附中占主导作用。

图 8 为 As(III) 在 FMO、NFM、Bir 和 Goe 上吸附前后的 FTIR 光谱。由图 8 可见, 与吸附 As(III) 前相比, 吸附后的 FTIR 图谱在 3 379、3 383、3 387 和 3 415 cm^{-1} 处观察到更宽的特征峰, 表明吸附剂表面有丰富的 H—O—H 官能团, 这可能是由氢氧化物形成^[41]。NFM 和 FMO 吸附 As(III) 后, 观察到 Fe—O 和 Mn—O 的峰强度降低, 揭示了这些官能团在 As(III) 的吸附过程中起了重要作用。值得一提的是, 793 cm^{-1} [图 8(a)] 和 797 cm^{-1} [图 8(b)] 处的峰为砷物种中 As—O 的拉伸振动^[27], 这些峰的存在也证实了 As(III) 在 NFM 和 FMO 表面发生了吸附作用。

采用 SEM 观察 4 种吸附剂吸附 As(III) 前后的表面形貌 (图 9)。反应前, 吸附剂的表面形貌均为不规则的块状 [图 9(a)~图 9(d)], 且 NFM 表面光滑, 而 FMO、Bir 和 Goe 呈现出粗糙的表面形貌。当吸附

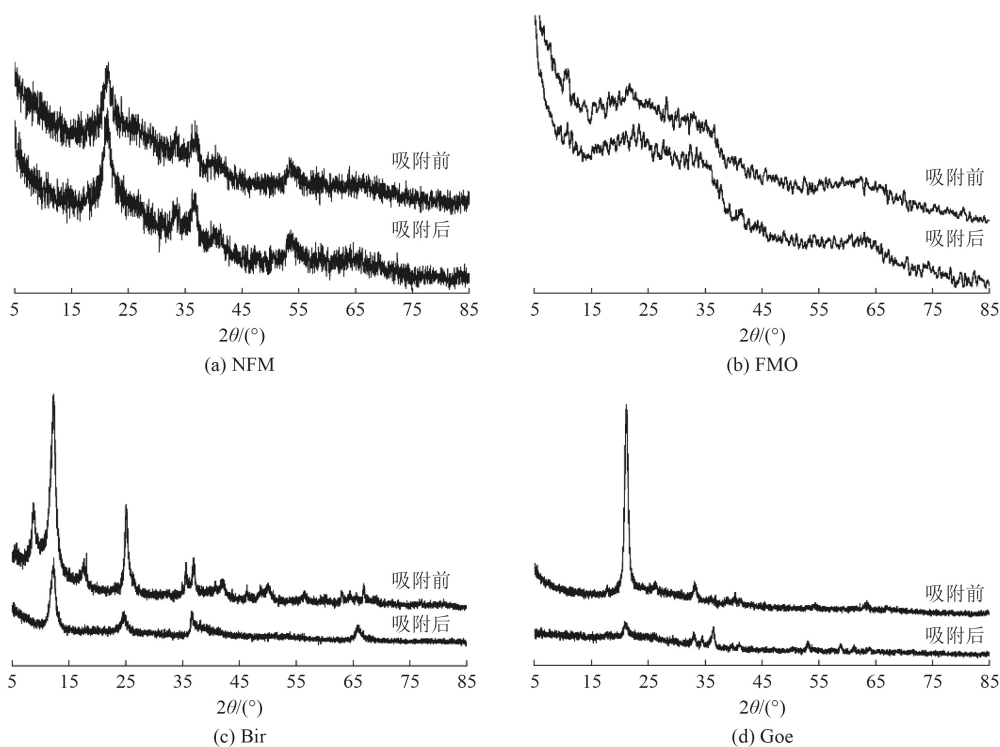


图 7 吸附剂吸附 As(III) 前后的 XRD 图谱

Fig.7 XRD spectrum of adsorbents before and after absorption of As(III)

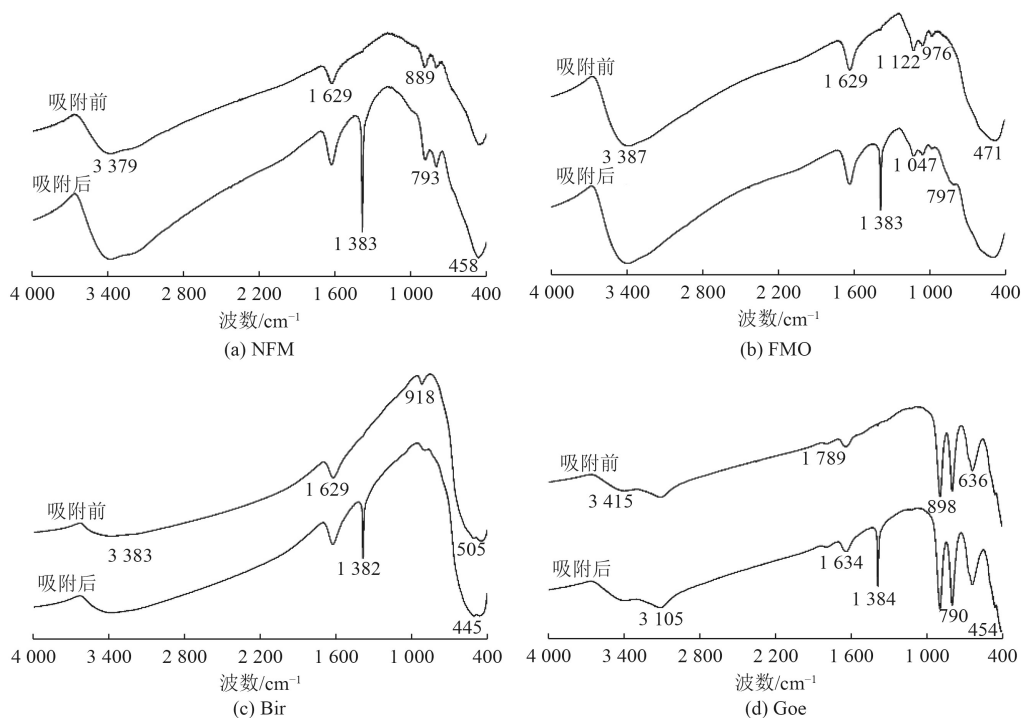


图 8 吸附剂吸附 As(III) 前后的 FTIR 光谱

Fig.8 FTIR spectra of adsorbents before and after absorption of As(III)

剂吸附 As(III) 后,其表面形貌产生了明显的差异,4 种吸附剂表面均出现明显的粗糙形貌改变,该团聚现象表明砷物种被吸附在吸附剂表面。

为进一步分析 As(III) 的吸附和氧化行为,采用 XPS 光谱来确定 NFM 表面的元素含量和氧化情

况。表 6 为吸附剂中 Mn、Fe 和 As 的原子占比。NFM 吸附 As(III) 前后的情况如图 10 所示。图 10(a) 中位于 66.1、540.2、652.1 和 721.5 eV 的峰,分别对应于 As3d、O1s、Mn2p 和 Fe2p 的特征峰^[34-35]。基于多峰高斯拟合,O1s 光谱可以分解为 3 个峰,分别在

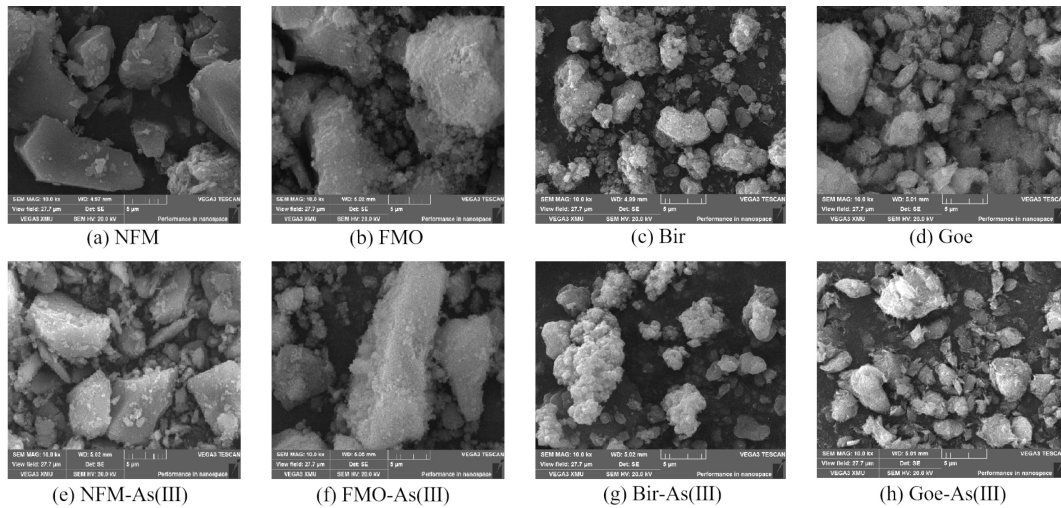


图 9 吸附剂吸附砷前后的 SEM 图谱

Fig.9 SEM micrographs of adsorbents before and after absorption of As(III)

529.39、530.9 和 532.6 eV 左右,这分别归因于金属(氢)氧化物(M—O/M—OH)和 NFM 表面吸附的 H₂O 的存在^[42-43]。M—OH 的峰面积大于其他物种,表明 NFM 表面出现了大量的氢氧化物,如 FeOOH。此外,吸附 As(III)后,M—O 的峰面积比从 30.70% 升至 53.97%,M—OH 的峰面积比从 48.42% 降到 23.35%,与在 FMO、Bir 和 Goe 上吸附的 As(III) 有相同的趋势,这与 FTIR 关于 M—O—As 键形成的结果一致。

表 6 吸附剂中不同价态 Mn、Fe、As 的原子占比

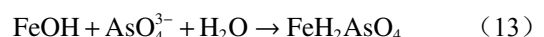
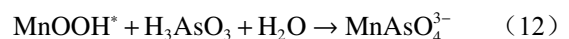
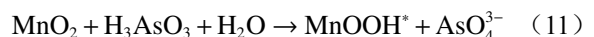
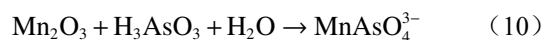
Table 6 Atomic percentages of the different valence of Mn, Fe, As in adsorbents %

吸附剂	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	Fe(II)	Fe(III)	As(III)	As(V)
NFM	19.64	59.53	20.83	36.07	63.93	0	0
NFM-As(III)	62.89	21.39	15.72	53.27	46.73	47.78	52.22
FMO	11.48	24.64	63.88	63.03	36.97	0	0
FMO-As(III)	60.28	19.44	20.28	62.42	37.58	29.39	70.61
Bir	54.38	20.84	24.78	0	0	0	0.00
Bir-As(III)	62.22	13.42	24.36	0	0	35.50	64.50
Goe	0	0	0	63.38	36.62	0	0
Goe-As(III)	0	0	0	49.13	50.87	56.54	43.46

NFM 对水相中 As(III) 的去除过程是复杂的,包括吸附和氧化行为。已有研究观察到,表面结合的—OH 可以与砷物种产生内球表面络合物,与扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)的结果一致^[37,40]。NFM 界面上的羟基可以与砷物种结合形成表面络合物,达到从水溶液中去砷的目的,这也导致了 M—O 峰面积的增加。同时,NFM 在吸附 As(III) 后,Mn(III) 和 Mn(IV) 的原子占比下降,而 Mn(II) 的原子占比上升(表 6),这可能是由于 As 在 NFM

表面的吸附后被 Mn 氧化所致。与 NFM 相比,FMO 和 Bir 中 Mn(III) 和 Mn(IV) 占比在与 As(III) 反应后也有所下降,说明 As(III) 和 Mn(III)/Mn(IV) 发生了还原反应[式(10)~式(12)]^[27,44-45]。高价 Mn[Mn(III) 和 Mn(IV)] 可以首先氧化 As(III),然后转化为 Mn(II) 和 MnOOH*。MnOOH* 也显示出对 As(III) 的氧化作用,然后根据式(12)生成 Mn(II)。根据这些结论,可以合理地推测 As(III) 在 NFM 表面的氧化机制与 Bir 的氧化机制相同。通过 XPS 结果探讨了 As(III) 在 Goe 表面的主导机制,表 6 表明,As(III) 在 Goe 上负载后,Fe(II) 的原子占比下降,而 As(V) 的原子占比上升,说明 Fe—O 被 As 物种所覆盖,从式(13)可以看出,表面形成了单齿单核内层络合物^[46]。

基于上述结论,发现铁氧化物具有很强的亲和力,锰氧化物对砷物种表现出明显的氧化性能。因此,铁氧化物和锰氧化物的协同作用赋予了 NFM 高的吸附能力。在 NFM 去除 As(III) 的过程中,最初的去除机制是通过铁氧化物表面的羟基进行吸附。然后,锰氧化物中的 Mn(III) 和 Mn(IV) 对 As(III) 有明显的氧化作用,导致 As(V) 的生成和高价态 Mn 的还原,As(V) 和 Mn(II) 占比的增加证明了这个过程的发生[图 10(b)~图 10(c)]。NFM 的表面出现了 As(V),表明新生成的 As(V) 又被吸附剂表面吸附(表 6)。



其中 MnOOH* 是中间反应产物。

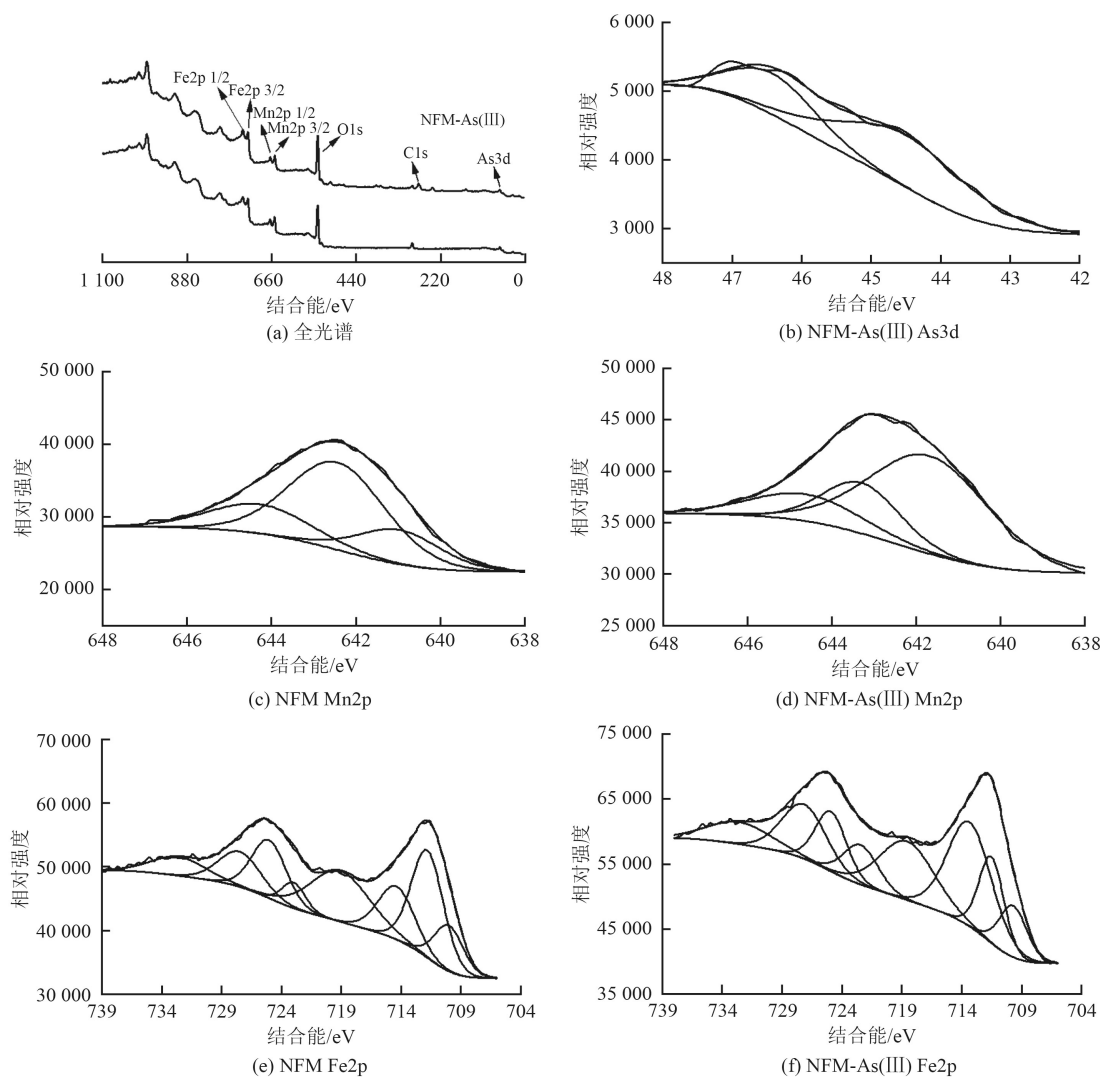
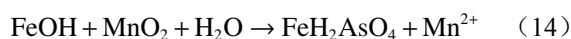


图 10 NFM 吸附 As(III) 前后的 XPS 图谱

Fig.10 XPS spectra of NFM before and after adsorption of As(III)



3 结论

(1)NFM 的主要成分为铁氧化物和锰氧化物,对水相中的 As(III) 表现出很强的亲和力和较高的吸附能力(47.8 mg/g)。在 NFM 对 As(III) 的吸附试验中,试验数据可以较好地被 Freundlich 模型和准二级动力学模型拟合。

(2)FTIR、XRD 和 XPS 分析结果表明,NFM 去除 As(III) 的主要机理包括 3 个步骤:FeOOH 的羟基在表面吸附砷物种;高价 Mn 将 As(III) 氧化成 As(V);As 在 NFM 表面形成球内表面络合物。此外,吸附的砷物种,包括 As(III) 和 As(V),均可用 NaOH 溶液解吸,即可以重复利用。

参考文献

[1] NORDSTROM D K. Worldwide occurrences of arsenic in

ground water[J]. *Science*, 2002, 296: 2143-2145.

[2] JOMOVA K, JENISOVA Z, FESZTEROVA M, et al. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, 31(2): 95-107.

[3] GALAL G H, OZOLINS G. WHO guidelines for drinking-water quality[J]. *Water Supply*, 1993, 11(3): 1-16.

[4] 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.

[5] MENG X, JING C, KORFIATIS G P. A review of redox transformation of arsenic in aquatic environments[J]. *ACS Symposium Series*, 2003, 835: 70-83.

[6] 张元元, 郭少娟, 王菲菲, 等. TCDD 和汞, 镉, 铅, 砷联合毒性效应及机理研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(2): 332-342.

ZHANG Y Y, GUO S J, WANG F F, et al. Research progress on joint toxic effects and mechanisms of the mixture of TCDD and mercury, cadmium, lead, arsenic[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(2): 332-342.

- [7] LIANG M, GUO H, XIU W. Mechanisms of arsenite oxidation and arsenate adsorption by a poorly crystalline manganese oxide in the presence of low molecular weight organic acids[C]//E3S Web of Conferences. France: EDP Sciences, 2019: 04009.
- [8] LIANG M, GUO H, XIU W. Arsenite oxidation and arsenic adsorption on birnessite in the absence and the presence of citrate or EDTA[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(35): 43769-43785.
- [9] HOU J, TAN X, XIANG Y, et al. Insights into the underlying effect of Fe vacancy defects on the adsorption affinity of goethite for arsenic immobilization[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 314: 120268.
- [10] CUONG D V, WU P C, CHEN L I, et al. Active MnO₂/biochar composite for efficient As(III) removal: insight into the mechanisms of redox transformation and adsorption[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116495.
- [11] 谷倩, 张琢, 张丽, 等. 砷污染场地土壤的稳定化技术工程应用研究[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(4): 734-739.
GU Q, ZHANG Z, ZHANG L, et al. Research on engineering application of stabilization technology for arsenic contaminated site soil[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(4): 734-739.
- [12] SU W, XIAO L. Manganese-doped ferrihydrite/cellulose/polyvinyl alcohol composite membrane: easily recyclable adsorbent for simultaneous removal of arsenic and cadmium from soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152748.
- [13] 石乐琪, 郭莉, 吕晨阳等. 地下水脱砷技术的研究现状及发展趋势[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(5): 1548-1554.
SHI L Q, GUO L, LU C Y, et al. Research status and development trend of the technology for arsenic removal from groundwater[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(5): 1548-1554.
- [14] YIN C, LI S, LIU L, et al. Structure-tunable trivalent Fe-Al-based bimetallic organic frameworks for arsenic removal from contaminated water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 346: 117101.
- [15] ZHENG Q, HOU J, HARTLEY W, et al. As(III) adsorption on Fe-Mn binary oxides: are Fe and Mn oxides synergistic or antagonistic for arsenic removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124470.
- [16] LIN Y, JIN X, KHAN N I, et al. Bimetallic Fe/Ni nanoparticles derived from green synthesis for the removal of arsenic(V) in mine wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113838.
- [17] BAI Y, YANG T, LIANG J, et al. The role of biogenic Fe-Mn oxides formed in situ for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems[J]. *Water Research*, 2016, 98: 119-127.
- [18] CHEN D, LI D, XIAO Z, et al. Removal of lead ions by two Fe-Mn oxide substrate adsorbents[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145670.
- [19] PARSONS J G, LOPEZ M L, PERALTA J R, et al. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe₃O₄, Mn₃O₄, and MnFe₂O₄ nanoadsorbents[J]. *Microchemical Journal*, 2009, 91(1): 100-106.
- [20] ZHANG G S, QU J H, LIU H J, et al. Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(13): 4613-4619.
- [21] MCKENZIE R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese[J]. *Mineralogical Magazine*, 1971, 38: 493-502.
- [22] ATKINSON R J, POSNER A M, QUIRK J P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71(3): 550-558.
- [23] WANG J, GUO X. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method[J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127279.
- [24] FOO K Y, HAMEED B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 2-10.
- [25] QI J, ZHANG G, LI H. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193: 243-249.
- [26] CAI G, TIAN Y, LI D, et al. Self-enhanced and efficient removal of As(III) from water using Fe-Cu-Mn composite oxide under visible-light irradiation: synergistic oxidation and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126908.
- [27] LOU Z, CAO Z, XU J, et al. Enhanced removal of As(III)/(V) from water by simultaneously supported and stabilized Fe-Mn binary oxide nano hybrids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 710-721.
- [28] ALLARD S, GUTIERREZ L, FONTAINE C, et al. Organic matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 583: 487-495.
- [29] CHENG Z, FU F, DIONYSIOU D D, et al. Adsorption, oxidation, and reduction behavior of arsenic in the removal of aqueous As(III) by mesoporous Fe/Al bimetallic particles[J]. *Water Research*, 2016, 96: 22-31.
- [30] BAI Y, TANG X, SUN L, et al. Application of iron-based materials for removal of antimony and arsenic from water: sorption properties and mechanism insights[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 431: 134143.
- [31] ZHENG Q, TU S, HOU J, et al. Insights into the underlying mechanisms of stability working for As(III) removal by Fe-Mn binary oxide as a highly efficient adsorbent[J]. *Water Research*, 2021, 203: 117558.
- [32] YIN H, LIU F, FENG X, et al. Co²⁺-exchange mechanism of birnessite and its application for the removal of Pb²⁺ and As(III)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 318-326.
- [33] 蔡金水, 康得军, 杨天学, 等. 铁改性杭锦土吸附剂对水中砷的去除研究[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(2): 346-355.

- CAI J S, KANG D J, YANG T X et al. Removal of arsenic from water by iron modified Hangjin clay adsorbent[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(2): 346-355.
- [34] JOSHI T P, ZHANG G, JEFFERSON W A, et al. Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 577-587.
- [35] YU X, WEI Y, LIU C, et al. Ultrafast and deep removal of arsenic in high-concentration wastewater: a superior bulk adsorbent of porous Fe_2O_3 nanocubes-impregnated graphene aerogel[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 258-266.
- [36] ZHANG G, XU X, JI Q, et al. Porous nanobimetallic Fe-Mn cubes with high valent Mn and highly efficient removal of arsenic(III)[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(17): 14868-14877.
- [37] SHUMLAS S L, SINGIREDDY S, THENUWARA A C, et al. Oxidation of arsenite to arsenate on birnessite in the presence of light[J]. *Geochemical Transactions*, 2016, 17(1): 1-10.
- [38] JAISWAL A, BANERJEE S, MANI R, et al. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3): 281-289.
- [39] PARK J H, HAN Y S, AHN J S. Comparison of arsenic coprecipitation and adsorption by iron minerals and the mechanism of arsenic natural attenuation in a mine stream[J]. *Water Research*, 2016, 106: 295-303.
- [40] XIONG Y, TONG Q, SHAN W, et al. Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 618-627.
- [41] 许江城, 康得军, 赵颖, 等. 高效除砷分子筛新材料制备及其吸附特性研究[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(9): 2191-2201.
- XU J C, KANG D J, ZHAO Y, et al. Preparation and adsorption characteristics of novel molecular sieve for high efficiency arsenic removal[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(9): 2191-2201.
- [42] HU Q, LIU Y, GU X, et al. Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous MnFe_2O_4 magnetic nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 328-336.
- [43] XU W H, WANG L, WANG J, et al. Superparamagnetic mesoporous ferrite nanocrystal clusters for efficient removal of arsenite from water[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(39): 7895-7903.
- [44] ZHU M, PAUL K W, KUBICKI J D, et al. Quantum chemical study of arsenic(III, V) adsorption on Mn-oxides: Implications for arsenic(III) oxidation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(17): 6655-6661.
- [45] MCCANN C M, PEACOCK C L, HUDSON-EDWARDS K A, et al. *In situ* arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 724-731.
- [46] ZHANG G, LIU F, LIU H, et al. Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: an X-ray absorption spectroscopy investigation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(17): 10316-10322. ⊗