

FeMn-Cl-LDHs 水滑石对水中 As(Ⅲ)的 固定和机理研究

王文琦¹, 王 聪¹, 靳学利¹, 郑 雨², 魏赛拉加³

(1. 中南安全环境技术研究院股份有限公司, 湖北武昌 430000;

2. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆砾岩油藏实验室, 新疆克拉玛依 834000;

3. 青海省地质环境监测总站, 青海西宁 810001)

[摘要] 砷(As)污染被认为是当前世界最严峻的环境问题之一,许多国家都存在着不同程度的 As 污染。砷是一种有毒元素,主要以 As(V)和 As(Ⅲ)2 种价态的无机物形态存在于自然环境中。相比 As(V),As(Ⅲ)的危害性更大。通过共沉淀法构建铁锰基水滑石(FeMn-Cl-LDHs),研究了其对水中 As(Ⅲ)的固定及其机理。试验结果表明,在 pH 为 2~8 范围内,FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ)的去除率保持在 97% 左右;共存离子 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 As(Ⅲ)存在竞争吸附,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 As(Ⅲ)的去除影响较小。FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ)的去除过程符合拟二级动力学模型和 Langmuir 模型,在 298 K 时,FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ)的最大吸附量为 61.86 mg/g。FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ)的去除机理可能存在氧化还原作用、离子交换和络合。经过 5 次吸附-解吸试验,FeMn-Cl-LDHs 对水中 As(Ⅲ)的去除率仍保持在 90% 以上。FeMn-Cl-LDHs 对水中 As(Ⅲ)的去除和毒性控制具有良好的环境应用潜力。

[关键词] FeMn-Cl-LDHs; As(Ⅲ); 吸附; 氧化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0139-08

Immobilization and mechanism of As(Ⅲ) in water by FeMn-Cl-LDHs hydrotalcite

WANG Wenqi¹, WANG Cong¹, JIN Xueli¹, ZHENG Yu², WEI Sailajia³

(1. Central Southern Safety and Environment Technology Institute Co., Ltd., Wuchang 430000, China;

2. Research Institute of Experiment and Detection, Xinjiang Oilfield Company, Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Karamy 834000, China; 3. Geological Environmental Monitoring

Central Station of Qinghai, Xining 810001, China)

Abstract: Arsenic(As) pollution is considered to be one of the most serious environmental problems in the world at present, which exists in many countries to varying degrees. Arsenic is a toxic element that exists in the natural environment mainly in the form of inorganic substances in two valence states, As(V) and As(Ⅲ). Compared with As(V), As(Ⅲ) is more harmful. In present work, FeMn based hydrotalcite(FeMn-Cl-LDHs) was constructed by coprecipitation method to investigate the immobilization and mechanism of As(Ⅲ) in water. The test results showed that the removal rate of As(Ⅲ) by FeMn-Cl-LDHs was about 97% in the range of pH 2-8. The existing ions of SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} had competitive adsorption with As(Ⅲ), while Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- and SO_4^{2-} had little effect on the As(Ⅲ) removal. The adsorption process of As(Ⅲ) by FeMn-Cl-LDHs was in accordance with the pseudo second order kinetic model and Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity was 61.86 mg/g at 298 K. The mechanism of As(Ⅲ) removal by FeMn-Cl-LDHs might be redox, ion exchange and complexation. After five adsorption-desorption experiments, the removal rate of As(Ⅲ) in water by FeMn-Cl-LDHs remained above 90% ,

[基金项目] 青海省应用基础研究项目(2019-ZJ-7053)

which indicated that FeMn-Cl-LDHs had good potential for environmental application in the removal and toxicity control of As(Ⅲ) in water.

Key words: FeMn-Cl-LDHs; As(Ⅲ); adsorption; oxidation

砷污染被认为是最严峻的环境问题之一,许多国家都存在着不同程度的砷污染^[1-2]。砷是一种有毒元素,主要以 As(V) 和 As(Ⅲ) 2 种价态的无机物形态存在于自然环境中。As(Ⅲ) 一般以电中性的非离子形态(H_3AsO_3) 存在,而 As(V) 通常以阴离子砷酸根(H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-}) 形式存在^[3]。与 As(V) 相比,As(Ⅲ) 具有更高的毒性、溶解性和流动性,其能够促使人患上肝癌、肺癌、肾癌、膀胱癌和皮肤癌等癌症^[4-5],对人体具有极大的危害性。因此,水环境中 As(Ⅲ) 污染的净化治理刻不容缓。

层状和有序排列的水滑石具有孔隙结构特殊、比表面积大、层间阴离子可交换及层间的正电性等特点,因此水滑石对阴离子污染物具有较强的吸附能力^[6-7]。Shengsen WANG 等^[8-9]制备了镍锰基水滑石(Ni/Mn-LDHs)和镍铁基水滑石(Ni/Fe-LDHs),研究表明,二者对水中 As(V) 的饱和吸附量分别为 1.56、4.38 mg/g。Liang SHEN 等^[10]制备得到的蛋氨酸改性插层锌铝基水滑石($\text{Zn}_2\text{Al-Met-LDHs}$)对水中 As(Ⅲ) 的最大吸附量为 94.1 mg/g 左右。此外,也有学者制备了镁锌铁基水滑石(Mg-Zn-Fe-LDHs),其对水中 As(Ⅲ) 和 As(V) 的吸附量分别为 94.81、57.42 mg/g^[7]。以上研究表明,水滑石(LDHs)对 As 具有较好的吸附能力,但是 LDHs 对 As(Ⅲ) 的固定机理研究鲜有报道。

本研究通过共沉淀法构建了具有层状结构的铁锰基水滑石(FeMn-Cl-LDHs),并探究了其在水中 As(Ⅲ) 的吸附效果及吸附机理,以期对水中 As(Ⅲ) 污染的固定提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂

试验试剂: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 和 NaAsO_2 , 分析纯,购于国药试剂集团。试验用水为去离子水。

1.2 复合材料的制备

采用共沉淀法制备 FeMn-Cl-LDHs 水滑石^[7]。将 0.05 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.025 mol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶

于 100 mL 的去离子水中,采用 1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 为 10。随后将溶液转移到 500 mL 的三颈烧瓶中,向三颈烧瓶中持续通入 N_2 并使用搅拌器以 120 r/min 连续搅拌 2 h。搅拌反应完成后,使用塑料膜对烧瓶进行封口处理,并将三颈烧瓶置于 60 °C 水浴锅中水浴反应 24 h。待反应完成后,离心过滤,收集所得固体并使用去离子水多次洗涤,随后将洗涤后的固体真空干燥 12 h,得到 Cl⁻ 插层铁锰水滑石材料(记为 FeMn-Cl-LDHs)。

1.3 吸附试验

将一定量的 FeMn-Cl-LDHs 加入到 25 mL 一定浓度的 As(Ⅲ) 溶液中,通过高浓度少体积的 HCl 或者 NaOH 调节溶液初始 pH,随后置于 25 °C、150 r/min 的恒温振荡器中反应一定时间。待反应完成后,取 10 mL 溶液离心 10 min,然后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 7000DV 型,ICP-OES)测定上清液中总 As、Fe 及 Mn 的浓度,As(Ⅲ) 和 As(V) 的浓度通过离子色谱法测定。

1.4 材料的结构表征

FeMn-Cl-LDHs 晶形结构采用德国布鲁克公司 D8 型 X 粉末衍射仪分析;表面形貌特征采用德国蔡司的 SUPRA40 型电子显微镜进行扫描分析;采用 Tensor27 型傅立叶红外光谱分析仪分析 FeMn-Cl-LDHs 的表面官能团;采用美国赛默飞公司 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析 FeMn-Cl-LDHs 表面的元素组成及价态;采用 V-Sorb 2800TP 型比表面积分析仪分析 FeMn-Cl-LDHs 的比表面积和孔径;采用 Zeta 电位分析仪分析 FeMn-Cl-LDHs 在不同 pH 下的表面电位变化,并计算出其零电位点。

1.5 吸附-解吸试验

在温度为 25 °C, pH 为 6.0, FeMn-Cl-LDHs 投加量为 15 mg 的条件下,对 25 mL 10 mg/L 的 As(Ⅲ) 溶液吸附 12 h。待吸附完成后,取 10 mL 吸附后的溶液离心 10 min 并过滤。收集反应后的 FeMn-Cl-LDHs,并将其置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,以 150 r/min 的转速振荡脱附 12 h。然后离心过滤,将过滤收集到的固体在 60 °C 的恒温干燥箱中干燥 12 h 后,再次用

于吸附试验。重复上述试验过程多次,考察FeMn-Cl-LDHs的重复利用性。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

FeMn-Cl-LDHs经放大4 000倍的SEM表征结果如图1所示。

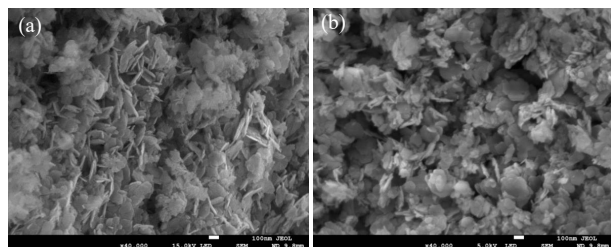


图1 FeMn-Cl-LDHs吸附As(Ⅲ)前(a)和吸附As(Ⅲ)后(b)的SEM图

Fig. 1 FeMn-Cl-LDHs SEM images before (a) and after (b) adsorption of As(Ⅲ)

由图1可见,吸附前,FeMn-Cl-LDHs表面粗糙且疏松,呈现不规则的片层状结构且棱角分明,为典型的LDHs形貌^[7];吸附As(Ⅲ)后,其表面呈现出层与层之间平铺堆叠且团聚,并出现了坍塌,但是基本结构不变^[9]。

FeMn-Cl-LDHs的 N_2 吸附-脱附等温线、孔径分布、XRD及不同pH下的Zeta电位如图2所示。

由图2(a)和(b)可知,FeMn-Cl-LDHs材料的吸附-脱附等温线可归属为IV型等温线,孔径处于2~50 nm之间,为介孔材料^[11]。此外,通过计算得到其比表面积和孔径分别为 $112.36 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 2.13 nm 。

FeMn-Cl-LDHs材料的XRD分析结果表明,在 2θ 为 11.60° 、 23.23° 、 33.03° 、 45.29° 、 58.66° 和 61.46° 处都存在明显的衍射峰,分别对应(003)、(006)、(009)、(018)、(110)和(113)衍射晶面,为典型的层状双氢氧化物的特征峰,这表明试验成功地制备出了FeMn-Cl-LDHs^[12]。晶面(003)、(006)和(009)对应的 2θ 值存在倍数关系,且衍射峰尖锐锋利,说明合成的FeMn-Cl-LDHs具有典型的水滑石特征峰^[12]。

Zeta电位分析结果表明,FeMn-Cl-LDHs的零电位点(pH_{pzc})为8.60。即溶液的pH低于8.60时,溶液中的 H^+ 能够与吸附剂表面的含氧基团结合,造成吸附剂表面的含氧基团质子化而带正电,从而增强了对阴离子污染物的吸附;当溶液pH高于8.60时,吸

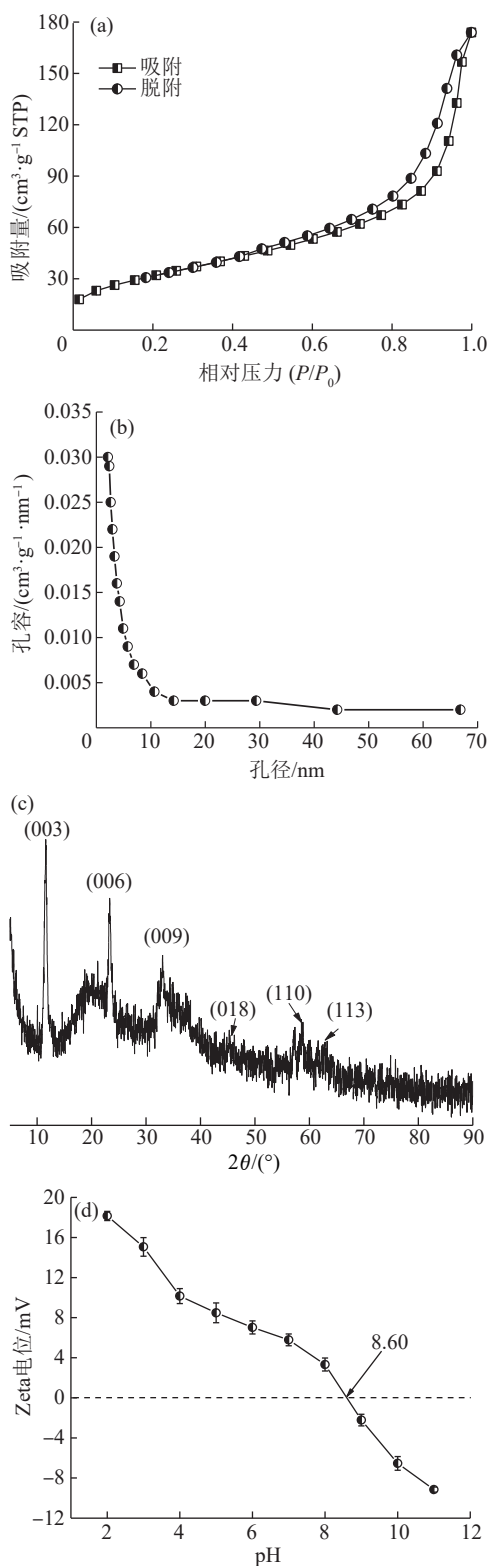


图2 FeMn-Cl-LDHs的 N_2 吸附-脱附等温线(a)、孔径分布(b)、XRD(c)和不同pH下的Zeta电位(d)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherm (a), pore size distribution (b), XRD (c) and zeta potential (d) of FeMn-Cl-LDHs

附剂表面含氧基团去质子化, 转而增强了对阳离子污染物的吸附^[11-12]。

2.2 吸附动力学

在溶液体积为 25 mL, As(Ⅲ) 初始质量浓度为 10 mg/L, 溶液初始 pH 为 6.0, 温度为 298 K, FeMn-Cl-LDHs 投加量为 15 mg, 背景离子 NaCl 浓度为 0.001 mol/L 的条件下, 进行吸附动力学研究, 并采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对试验数据进行拟合, 结果见图 3 和表 1。

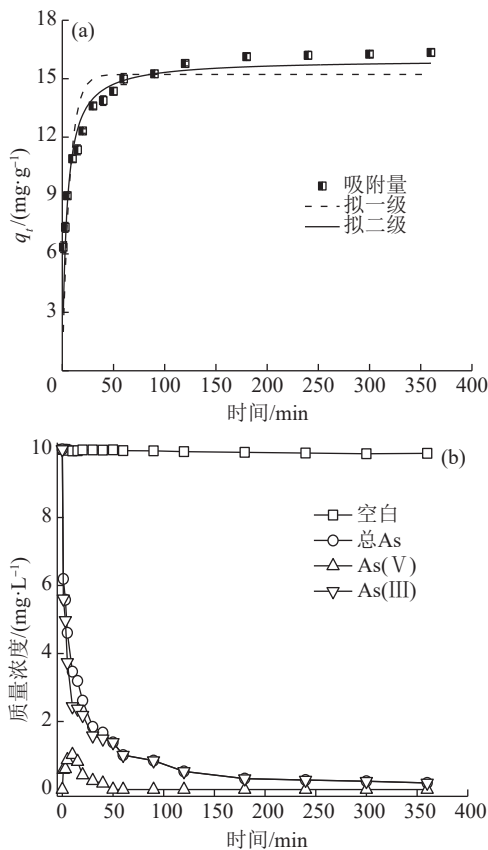


图3 FeMn-Cl-LDHs 去除 As(Ⅲ) 的动力学和不同时刻 As 物种浓度的变化

Fig. 3 Kinetics of As(Ⅲ) removal by FeMn-Cl-LDHs and variation of As species concentration at different minutes

表1 动力学拟合参数

Table 1 The kinetic fitting parameters

实际 吸附量/ (mg·g ⁻¹)	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	q_e / (mg·g ⁻¹)	k_1 / min ⁻¹	R^2	q_e / (mg·g ⁻¹)	k_2 / (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
16.34	15.22	0.140	0.803	15.98	0.014 5	0.949

由图 3(a) 可知, 随着吸附时间的延长, FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ) 的吸附量先快速增加, 然后缓慢增

加至吸附平衡。在吸附初始阶段, 吸附较快, 这是由于吸附剂的表面存在大量未使用的活性位点^[13]; 随着吸附时间的增加, 可用的活性位点减少, 导致吸附量缓慢增加至到达吸附平衡^[3]。

由表 1 可知, FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ) 的吸附过程更符合拟二级动力学模型, 也表明其去除过程属于化学作用, 例如离子交换、络合作用及氧化还原等^[14-15]。

由图 3(b) 可知, 在反应组中, 溶液中总 As 和 As(Ⅲ) 的浓度随着反应的进行而逐渐减少; 然而溶液中 As(V) 的浓度随着反应的进行先增加后减少, 这说明在去除的过程中 FeMn-Cl-LDHs 能够将部分的 As(Ⅲ) 氧化成低毒性的 As(V) 进而去除^[12]。

2.3 吸附热力学

在溶液体积为 25 mL, 溶液初始 pH 为 6.0, FeMn-Cl-LDHs 投加量为 15 mg, 背景离子 NaCl 浓度为 0.001 mol/L, 反应时间为 300 min 的条件下, 进行吸附热力学研究, 并采用 Langmuir 吸附等温模型与 Freundlich 吸附等温模型对试验数据进行拟合, 结果见图 4 和表 2。

由图 4(a) 可知, 随着 As(Ⅲ) 初始浓度的增加, FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ) 的吸附量先快速增加, 而后缓慢增加并最终达到平衡, 推测原因可能是由于 FeMn-Cl-LDHs 中的活性位点数量有限并逐渐达到饱和吸附^[16]。此外, 随反应温度的升高, FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ) 的吸附量也逐渐增加, 说明吸附过程是一个吸热反应, 升温有利于吸附的进行^[11]。

由表 2 可知, Langmuir 等温吸附模型可以更好地描述 FeMn-Cl-LDHs 去除 As(Ⅲ) 的过程, 表明吸附为均匀的单层吸附^[8-9]。在 298 K 条件下, FeMn-Cl-LDHs 对 As(Ⅲ) 的理论最大吸附量为 61.86 mg/g。

由图 4(b) 可知, 在 298 K 条件下, 吸附平衡后溶液中 Cl⁻ 的浓度随着 As(Ⅲ) 吸附量的升高而升高, 表明 FeMn-Cl-LDHs 在吸附 As(Ⅲ) 时, 层间阴离子 Cl⁻ 与 As(Ⅲ) 发生了离子交换作用。这也与之前的研究结果一致^[12]。

2.4 环境因素对去除 As(Ⅲ) 的影响

环境因素对去除 As(Ⅲ) 的影响如图 5 所示。

溶液 pH 是吸附过程一个重要的影响参数, 它不仅影响溶液中目标离子的存在形态, 而且也会影响吸附剂表面的带电性质。在溶液体积为 25 mL,

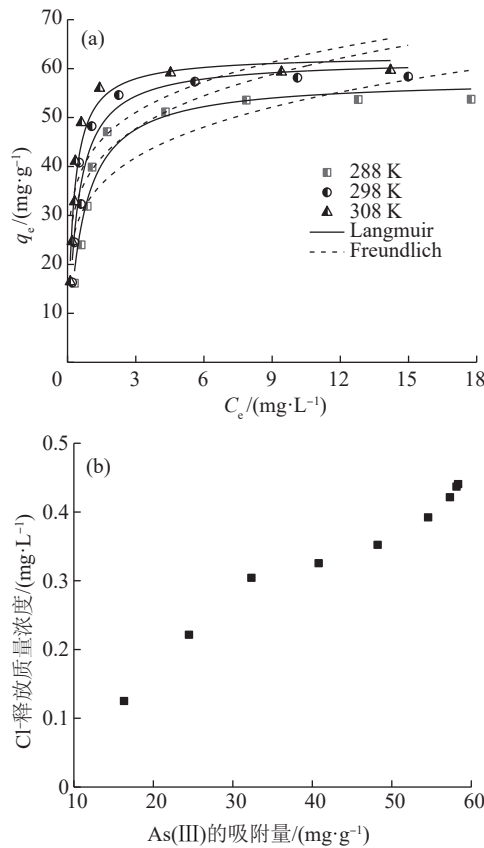


图4 等温吸附模型与吸附平衡后溶液中Cl⁻的释放量

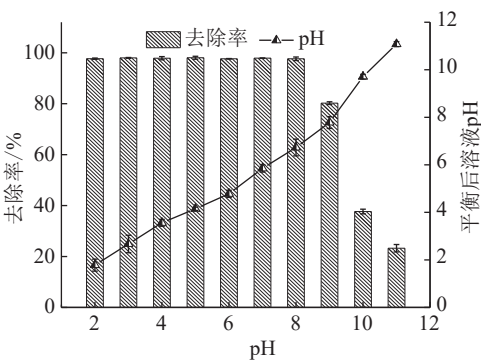
Fig. 4 Isothermal adsorption model and release amount of Cl⁻ in solution after adsorption equilibrium

表2 吸附等温拟合参数

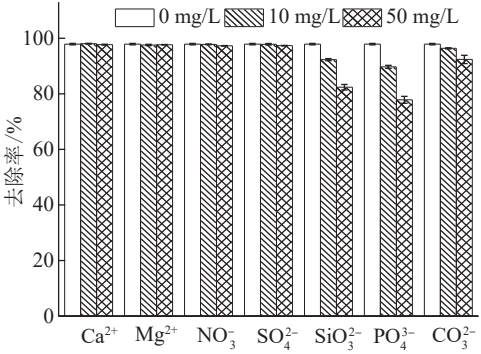
Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm

温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_b	R_1^2	K_f	n	R_2^2
288	57.88	1.539	0.958	33.58	5.001	0.777
298	61.86	2.419	0.946	38.75	5.270	0.762
308	62.72	4.031	0.958	42.51	5.999	0.736

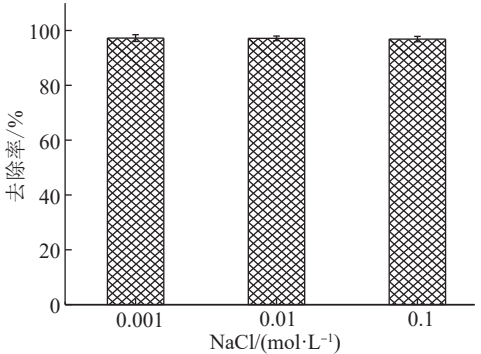
As(Ⅲ)初始质量浓度为10 mg/L,温度为298 K, FeMn-Cl-LDHs投加量为15 mg,背景离子NaCl浓度为0.001 mol/L,吸附时间为360 min的条件下,探究了溶液初始pH对吸附效果的影响。如图5(a)所示,pH在2~8范围内时,吸附剂对As(Ⅲ)的去除率基本不变,保持在97%以上;此时As(Ⅲ)在溶液中以电中性的非离子形态H₃AsO₃存在,根据电位分析FeMn-Cl-LDHs表面带正电,故不存在静电作用而是以络合作用为主^[12]。当pH>8时,As(Ⅲ)去除率急剧下降,当pH=11时,As(Ⅲ)去除率在23%左右。推测这是由于在高pH下,FeMn-Cl-LDHs水解造成



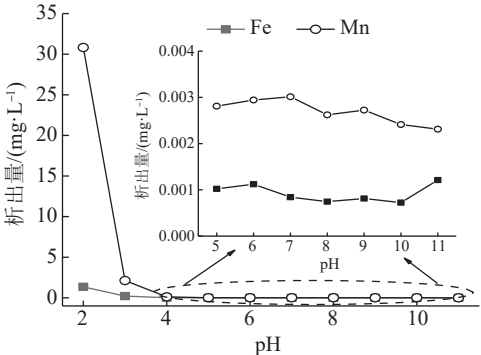
(a) 溶液初始pH的影响



(b) 共存离子的影响



(c) 背景离子的影响



(d) 金属离子的析出量

图5 环境因素对去除As(Ⅲ)的影响

Fig. 5 Effects of environmental factors on As(Ⅲ) removal

崩塌,从而导致去除率急速下降^[9];也有可能是As(Ⅲ)水解形成阴离子(例如 H_2AsO_3^- 、 HAsO_3^{2-} 等),从而与此时带负电的FeMn-Cl-LDHs产生静电斥力造成去除率下降^[12]。值得注意的是,吸附后溶液pH均有所降低,这可能是As(Ⅲ)与FeMn-Cl-LDHs发生络合反应形成配合物并释放了 H^+ ,从而造成溶液pH下降^[8]。

在溶液体积为25 mL,As(Ⅲ)初始质量浓度为10 mg/L,溶液初始pH为6.0,温度为298 K,FeMn-Cl-LDHs投加量为15 mg,吸附时间为300 min的条件下,探究了不同质量浓度(0~50 mg/L)的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 等对吸附效果的影响。如图5(b)所示, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的存在对吸附效果几乎没有影响,FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的去除率均保持在97%左右。然而,当 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 质量浓度从0上升到50 mg/L,As(Ⅲ)去除率均出现了下降。其中, PO_4^{3-} 的存在对吸附效果具有显著影响,其次是 SiO_3^{2-} 和 CO_3^{2-} ^[17]。推测是因为 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 和 H_3AsO_3 具有类似的分子结构,从而与 H_3AsO_3 产生竞争吸附;此外竞争能力随着共存离子浓度的增大而加强,使得As(Ⅲ)的去除受到明显抑制^[12]。

在溶液体积为25 mL,As(Ⅲ)初始质量浓度为10 mg/L,溶液初始pH为6.0,温度为298 K,FeMn-Cl-LDHs投加量为15 mg,吸附时间为360 min的条件下,探究了离子强度对吸附效果的影响。如图5(c)所示,当NaCl浓度从0.001 mol/L增加到0.1 mol/L时,As(Ⅲ)去除率几乎没有变化。该结果表明,FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的去除符合特异性的化学吸附,而非特异性的物理吸附^[17]。此外,也有研究者认为,去除过程不受NaCl浓度的影响说明该去除过程发生在FeMn-Cl-LDHs孔道内部,并且As(Ⅲ)与FeMn-Cl-LDHs之间形成了更加牢固的内层配合物^[18]。

在溶液体积为25 mL,As(Ⅲ)初始质量浓度为10 mg/L,温度为298 K,FeMn-Cl-LDHs投加量为15 mg,背景离子NaCl浓度为0.001 mol/L,吸附时间为360 min的条件下,探究了不同初始pH下吸附后溶液中Fe和Mn的析出量。如图5(d)所示,在溶液初始pH=2时,Fe析出量为1.35 mg/L,高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中生活饮用水的标准限值0.3 mg/L。溶液初始pH=2时,Mn的析出量为30.82

mg/L,远高于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的最大值0.1 mg/L。但是,随着溶液初始pH的升高,Fe和Mn的析出量逐渐远低于标准最大值,达到饮用水标准。此外,本研究中Fe的析出量均低于Mn,这一结果与文献[12]的研究结果一致。

2.5 机理分析

对吸附As(Ⅲ)前后的FeMn-Cl-LDHs进行FTIR表征,结果如图6所示。

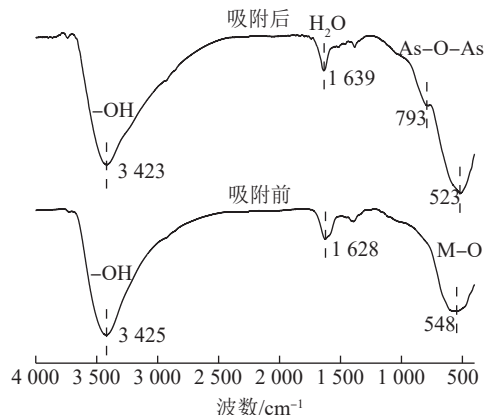


图6 吸附As(Ⅲ)前后的FeMn-Cl-LDHs的FTIR表征结果

Fig. 6 FTIR spectra of FeMn-Cl-LDHs before and after As(Ⅲ) removal

由图6可知,FeMn-Cl-LDHs吸附As(Ⅲ)之后,其在 3425 cm^{-1} 处存在的强而宽的一OH衍射峰向 3423 cm^{-1} 处发生微弱偏移,这可能归因于含氧基团与As(Ⅲ)之间的络合作用^[17];在 793 cm^{-1} 处出现较强的振动峰,推测是As—O—As键,表明As(Ⅲ)在FeMn-Cl-LDHs表面形成了内层络合物^[12]。此外,M—O金属化合物(Fe—O和Mn—O)在 523 cm^{-1} 处的特征峰,在吸附As(Ⅲ)后偏移至 548 cm^{-1} 处,说明Fe—O和Mn—O键也参与了吸附过程^[15]。FeMn-Cl-LDHs去除As(Ⅲ)后,其在 1628 cm^{-1} 处的 H_2O 的收缩振动峰移至 1639 cm^{-1} 处,这可能是去除过程中产生的 H_2O 造成了振动峰偏移^[12]。

吸附As(Ⅲ)前后的FeMn-Cl-LDHs的XPS表征结果如图7所示。

如图7(a)所示,为了更准确地分析FeMn-Cl-LDHs吸附As(Ⅲ)后的化学形态,对As 3d的精细谱进行分峰。在As 3d的精细谱中同时存在三价砷(44.1 eV)和五价砷(45.3 eV)的峰,说明吸附过程中一部分As(Ⅲ)被吸附在吸附剂表面,还有一部分

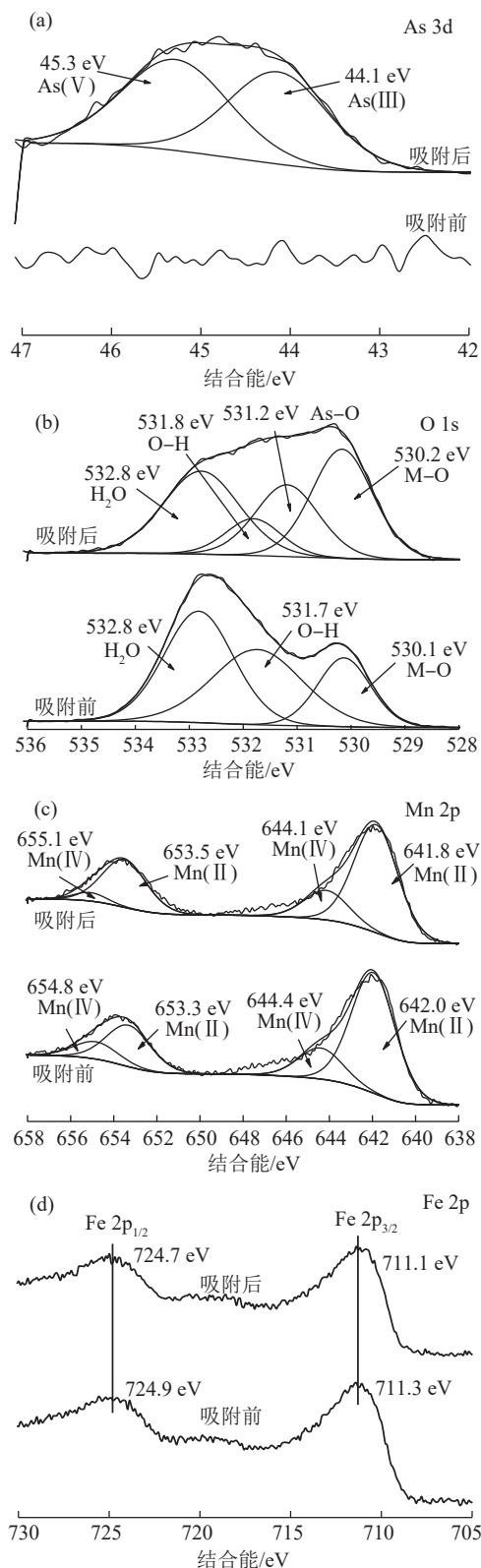


图7 去除As(Ⅲ)前后的FeMn-Cl-LDHs的XPS图谱

Fig. 7 The XPS spectrum of FeMn-Cl-LDHs before and after As(Ⅲ) removal

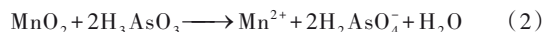
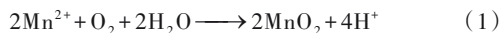
As(Ⅲ)被氧化成五价砷后被吸附在吸附剂表面^[12]。

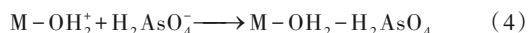
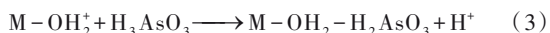
由图7(b)可知,O 1s吸附As(Ⅲ)前的结合能分别为530.1 eV(M—O)、531.7 eV(O—H)和532.8 eV(H₂O)。吸附As(Ⅲ)后,M—O(530.2 eV)和O—H(531.8 eV)的结合能往高结合能处偏移,并且吸附后的O 1s精细谱中,出现As—O(531.2 eV)峰,表明Fe/Mn-LDHs中的含氧官能团在吸附过程中参与了吸附。此外,从As—O的出现可推测,溶液中的As(Ⅲ)可能与材料表面的O—H或者M—O等含氧基团形成表面络合物,从而被吸附在材料的表面^[12,19]。

图7(c)为吸附前后Mn 2p精细谱的拟合峰,可以看到吸附前的拟合峰中出现了Mn²⁺和Mn⁴⁺,推测是因为材料中Mn²⁺溶解,并被氧化成Mn⁴⁺^[12]。吸附后两峰的相对面积发生了明显的变化,其中Mn⁴⁺的相对面积由20.55%下降到17.74%,说明Mn⁴⁺参与了As(Ⅲ)氧化成As(V)的过程^[20]。此外,在吸附后Mn²⁺和Mn⁴⁺的结合能都出现了变化,说明Mn—O基团在吸附过程中与As(Ⅲ)发生了络合反应^[12],这也更加证实了FTIR的分析。

由图7(d)可以看出,吸附前的材料在711.3 eV和724.9 eV处的峰分别对应Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的峰位。吸附后,Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}轨道的结合能从711.3 eV和724.9 eV分别降低至711.1 eV和724.7 eV,说明Fe—O在吸附过程中与As(Ⅲ)发生了络合反应^[6]。

综上所述,FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的去除是一个繁琐的化学反应的过程,其可能的吸附机制:①首先,FeMn-Cl-LDHs与溶液中的As(Ⅲ)发生络合反应,吸附了大部分的As(Ⅲ)。②其次,FeMn-Cl-LDHs上的Mn²⁺溶解在水溶液中并被氧化成MnO₂,然后MnO₂通过电子转移将溶液中的部分H₃AsO₃转化为低毒性的H₂AsO₄⁻,而MnO₂又转化为Mn²⁺^[19]。③然后,H₂AsO₄⁻与FeMn-Cl-LDHs表面质子化的羟基(M—OH₂⁺)络合形成表面配合物,从而形成单齿和多齿配合物被吸附到材料表面^[8,12,20]。④最后,H₂AsO₄⁻与FeMn-Cl-LDHs层间阴离子Cl⁻通过离子交换被吸附到材料层间^[12],从而造成溶液中Cl⁻浓度的升高。FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的去除可用以下化学反应式表示:





2.6 吸附-解吸试验

重复性试验研究是评价一种吸附剂可行性的关键因素之一。吸附-解吸试验结果如图8所示。

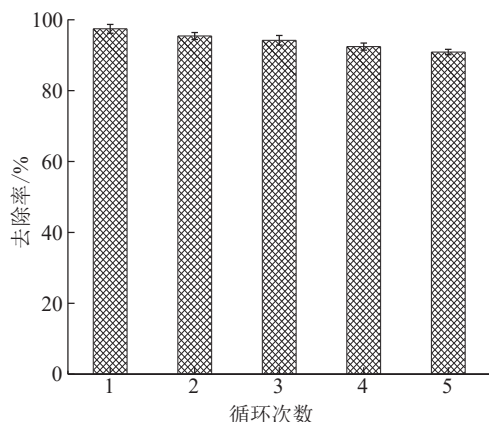


图8 吸附-解吸试验结果

Fig. 8 Adsorption-desorption experiments result

试验结果表明,随着循环使用次数的增加,FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的去除率逐渐降低。但FeMn-Cl-LDHs循环使用5次后,As(Ⅲ)的去除率仍能达到90.9%,这说明FeMn-Cl-LDHs对水中As(Ⅲ)的去除和毒性控制具有良好的环境应用潜力。

3 结论

(1)通过共沉淀法制备出了具有水滑石结构的FeMn-Cl-LDHs复合材料。

(2)FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的去除过程符合Langmuir模型和拟二级动力学模型,为单层、均一的化学吸附。温度为298 K时,FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)的理论最大吸附量为61.86 mg/g。在pH为2~8范围内,FeMn-Cl-LDHs对As(Ⅲ)均有较好的吸附效果。水中的共存离子 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 对As(Ⅲ)的去除存在竞争吸附,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对As(Ⅲ)的去除几乎没有影响。

(3)吸附机理可能存在氧化还原作用、离子交换和络合作用,其中FeMn-Cl-LDHs上的羟基基团与As(Ⅲ)的络合作用在去除过程中起到至关重要的作用。此外,FeMn-Cl-LDHs可将溶解在水中的 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} , Mn^{4+} 再将As(Ⅲ)氧化成低毒的

As(V)而去除。经过5次重复使用,FeMn-Cl-LDHs对水中As(Ⅲ)的去除率保持在90%以上。

参考文献

- [1] ZHOU Yin Zhu, ZENG Yanyan, ZHOU Jinlong, et al. Distribution of groundwater arsenic in Xinjiang, P.R. China[J]. Applied Geochemistry, 2017, 77: 116-125.
- [2] 李庆超, 姜红兵, 詹中华, 等. 含砷污水的处理工艺现状与展望[J]. 化学世界, 2017, 58(8): 504-508.
LI Qingchao, JIANG Hongbing, ZHAN Zhonghua, et al. Arsenic removal in wastewater[J]. Chemical World, 2017, 58(8): 504-508.
- [3] ZHOU Jizhi, SHU Weikang, GAO Yuan, et al. Enhanced arsenite immobilization via ternary layered double hydroxides and application to paddy soil remediation[J]. RSC Advances, 2017, 7(33): 20320-20326.
- [4] 马琳, 涂书新. 含砷废水修复技术的研究现状和展望[J]. 工业水处理, 2009, 29(7): 1-6.
MA Lin, TU Shuxin. Status quo and prospect of the repairing techniques of arsenic-containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(7): 1-6.
- [5] 廖祥文. 含砷工业废水处理技术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2006, 4(4): 27-30.
LIAO Xiangwen. Current status and outlook of arsenic-containing industrial wastewater treatment technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2006, 4(4): 27-30.
- [6] CAPORALE A G, PIGNA M, AZAM S M G G, et al. Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Fe-Mg-Layered Double Hydroxides (Fe-Mg-LDH)[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 704-709.
- [7] LU Hongtao, LU Tiantian, ZHANG Hua, et al. Enhanced adsorption performance of aspartic acid intercalated Mg-Zn-Fe-LDH materials for arsenite[J]. Dalton Trans, 2018, 47(14): 4994-5004.
- [8] WANG Shengsen, GAO Bin, LI Yuncong. Enhanced arsenic removal by biochar modified with nickel (Ni) and manganese (Mn) oxyhydroxides[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 37: 361-365.
- [9] WANG Shengsen, GAO Bin, LI Yuncong, et al. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites[J]. RSC Advances, 2016, 6(22): 17792-17799.
- [10] SHEN Liang, JIANG Xiuli, CHEN Zheng, et al. Chemical reactive features of novel amino acids intercalated layered double hydroxides in As(Ⅲ) and As(V) adsorption[J]. Chemosphere, 2017, 176: 57-66.
- [11] MANTOVANI K M, MOLGERO WESTRUP K C, DA S J R, et al. Oxidation catalyst obtained by the immobilization of layered double hydroxide/Mn(Ⅲ) porphyrin on monodispersed silica spheres[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(9): 3068.

(下转第153页)