

不同形貌纳米二氧化锰对三价砷吸附性能及机理研究

姚利娜^{1,2}, 许乃才³, 董亚萍¹, 李武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学化学化工学院, 北京 100049;
3. 青海师范大学化学化工学院, 青海 西宁 810008)

摘要:以高锰酸钾和一水硫酸锰为原料, 采用水热合成法, 合成得到了花状和海胆状纳米二氧化锰吸附剂。研究了两种吸附剂对三价砷的吸附选择性、循环利用性及除砷机理。结果表明, 阴离子对花状和海胆状吸附剂吸附三价砷的影响顺序略有不同, 其分别为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$; 花状和海胆状二氧化锰经三次循环再生后的除砷率分别为 65.5% 和 75.1%; 两种吸附剂对三价砷的吸附机理主要为氧化吸附作用。

关键词:水热合成; 二氧化锰; 三价砷; 吸附机理

中图分类号: O647.31

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)03-0021-06

二氧化锰是一种性能优良、环境友好的无机功能材料, 被广泛应用于电池、催化剂、传感器、吸附剂等方面^[1,2]。二氧化锰及其复合材料作为吸附剂, 被广泛应用于水体中三价砷的吸附。本文采用水热合成法制备了花状和海胆状二氧化锰, 研究了其对三价砷的吸附选择性及循环再生性, 并初步讨论了吸附机理, 为了解二氧化锰对三价砷吸附行为提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂 KMnO_4 (分析纯); MnSO_4 (分析纯); 浓硫酸(质量分数为 98%, 分析纯); NaAsO_2 (分析纯); 实验所用水均为二次去离子水。

仪器 恒温培养摇床 (THZ-82 系列); 均相反应器; 氢化物原子荧光光谱仪 (AFS-933); 场发射扫描电子显微镜 (JEOL); X 射线衍射仪 (XRD); X 射线光电子能谱。

1.2 纳米 MnO_2 的制备

以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.42 g) 为锰源, 以 KMnO_4 (2.37 g) 为氧化剂, 加入 70 mL 二次水溶解, 搅拌均匀后进行水热反应 (150 °C, 10 r/min)。通过改变水热时间 (10 min, 30 min, 1 h, 4 h, 8 h) 得到不同时间下的产物。接着自然冷却至室温, 并进行抽滤分离, 用二次水和无水乙醇交替洗涤 3 次, 最后真空干燥 (60 °C)。

1.3 吸附实验

称取 0.173 4 g NaAsO_2 溶解于 1 000 mL 二次水中得到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{As(III)}$ 溶液, 用适量二次水将 As(III) 储备液稀释到特定浓度进行实验。

吸附选择性实验: 0.25 g 吸附剂加入到盛有 50 mL $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{As(III)}$ 溶液的磨口锥形瓶中, 每瓶分别加入一定量的 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} , 使单一离子的质量浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将混合液在恒温培养摇床中振荡 12 h (25 °C, 155 r/min), 过滤, 所得溶液用氢化物原子荧光检测剩余三价砷浓度。

收稿日期: 2017-12-18; 修回日期: 2018-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41472078)

作者简介: 姚利娜 (1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机金属材料及应用。Email: yaolina166@163.com。

通信作者: 李武 (1966-), 男, 研究员, 主要从事卤水综合利用的工作, 联系电话 (13709720468)。Email: driverlaoli@163.com。

吸附剂再生及循环利用性能实验:将 0.25 g 吸附三价砷之后的 MnO_2 加入到 50 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}$ 混合溶液中,在恒温培养摇床中振荡 12 h (25°C 、 155 r/min)后离心,水洗,烘干,以相同条件进行下一次吸附实验。

吸附试验中的吸附容量 $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 用以下公式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m},$$

其中, $C_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $C_e (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别为初始砷浓度和吸附平衡时砷浓度, $V (\text{L})$ 为溶液体积, $m (\text{g})$ 为吸附剂质量。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为不同水热反应时间产物的 XRD 图。由图 1b 可知,衍射峰在 $2\theta = 12.4^\circ, 24.9^\circ, 35.6^\circ, 37.0^\circ, 41.9^\circ, 50.0^\circ, 60.3^\circ, 65.5^\circ$ 分别对应 (001), (002), (200), $(11\bar{1})$, $(11\bar{2})$, $(11\bar{3})$, $(11\bar{4})$ 和 (020) 晶面,得知此为 $\delta\text{-MnO}_2$ (JCPDS 43-1456)^[3]。图 1a 中的主要衍射峰位置与图 1b 基本吻合,故图 1a 对应的产物晶型与图 1b 的相同,均为 $\delta\text{-MnO}_2$ 。由图 1c, 1d 及 1e 可知,衍射峰分别出现在 $12.8^\circ, 18.1^\circ, 25.7^\circ, 28.8^\circ, 36.7^\circ, 37.5^\circ, 42.0^\circ, 49.9^\circ, 56.4^\circ, 60.3^\circ, 65.1^\circ, 69.7^\circ$ 和 72.7° , 可知为 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-0141)^[4]。因此,水热时间为 10 min 和 30 min 时得到的为 $\delta\text{-MnO}_2$, 而水热时间为 1 h, 4 h 和 8 h 时得到了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。

图 2 为不同水热反应时间的 SEM 图。从图 2a 和 2b 中看出,当水热反应恒温时间为 10 min 和 30 min 时,得到为花状二氧化锰。当水热反应恒温时间为 1 h 时,产物呈现花状和海胆状两种形貌。随着水热反应恒温时间延长(4 h 和 8 h),产物的形貌则变为单一海胆状。因此结合 XRD 和 SEM 表征结果,故选用水热反应恒温时间为 30 min 和 4 h,可分别合成形貌均一、结晶度高的花状和海胆状二氧化锰。

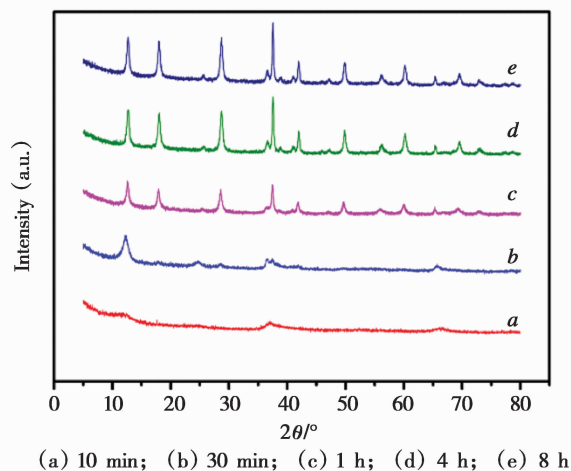
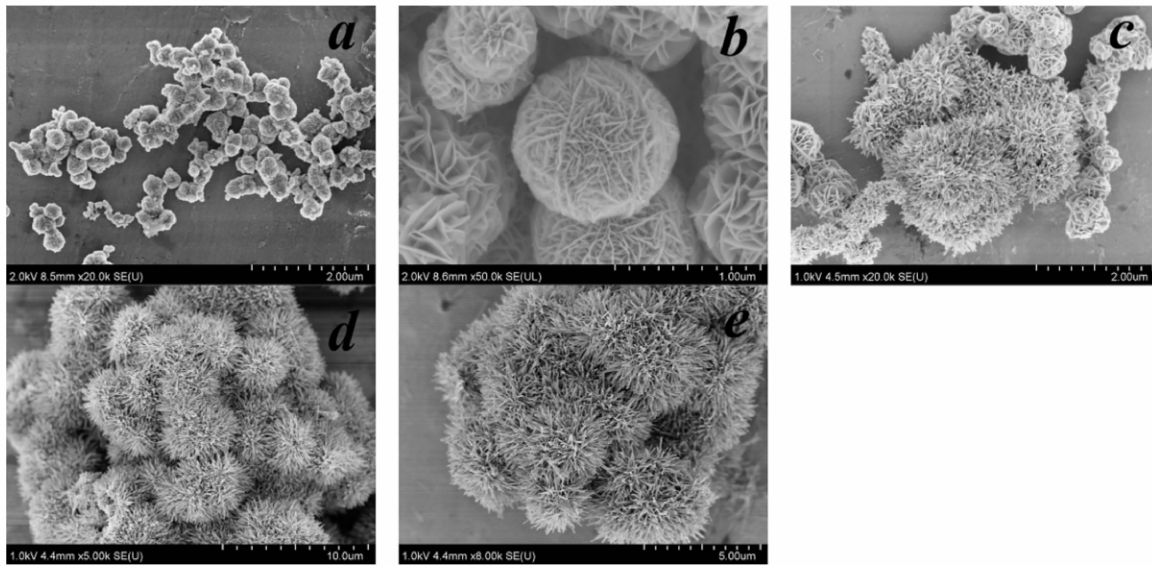


图 1 不同水热反应时间产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD diagrams of different hydrothermal reaction time on the products

2.2 吸附剂选择性

对两种形貌二氧化锰的选择性进行了考察,结果如图 3 所示。从图 3a 和 3b 中可以看出,当共存阴离子浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对花状二氧化锰吸附三价砷基本无影响, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 对吸附三价砷均有抑制作用; Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对海胆状二氧化锰吸附三价砷略有抑制作用,而 PO_4^{3-} 对其抑制作用最为明显。当共存离子的浓度增加至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对两种吸附剂吸附三价砷的抑制作用无明显增强。然而, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 对花状二氧化锰吸附三价砷的抑制作用有所增强,其中 PO_4^{3-} 使得花状二氧化锰吸附三价砷的平衡吸附容量分别降低至空白对照实验的 11.87%; 与花状二氧化锰不同的是,随着共存离子浓度的增大, CO_3^{2-} 对海胆状二氧化锰吸附三价砷的抑制作用无明显增强,而 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 对其抑制作用有明显的下降,这两种共存离子使得海胆状二氧化锰吸附三价砷的平衡吸附容量分别降低至空白对照试验平衡吸附容量的 16.11% 和 15.16%。由此可知,共存阴离子对花状二氧化锰吸附三价砷的影响大小顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, 对海胆状二氧化锰吸附三价砷的影响大小顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。



(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 1 h; (d) 4 h; (e) 8 h

图2 不同水热反应时间产物的SEM图

Fig. 2 SEM diagrams of different hydrothermal reaction time on the products

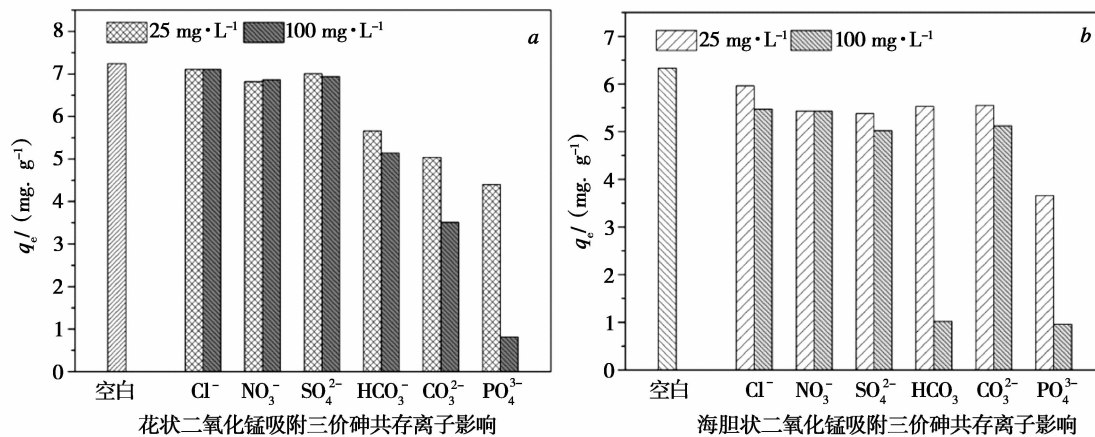


图3 不同种类共存阴离子对吸附三价砷的影响

Fig. 3 Effect of different anion ionic on adsorption arsenic(Ⅲ)

2.3 吸附剂再生循环性

图4为两种吸附剂循环再生性的研究。从图中可以看出,花状和海胆状二氧化锰吸附三价砷的第一次平衡吸附容量为4.54和4.18 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,三价砷的去除率分别为97.89%和89.86%。经0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH和0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO混合溶液再生后,第2次、第3次的两种二氧化锰吸附三价砷的平衡吸附容量虽有所波动,但相比第一次

循环均呈下降趋势。该结果表明,花状和海胆状吸附剂经过3次循环后的吸附容量降低至第1次循环吸附量的68.13%和84.72%,故海胆状二氧化锰的循环再生性要稍优于花状二氧化锰。循环再生后吸附容量下降其原因可能为,经过3次碱液洗脱后吸附剂表面及孔道结构受到了一定程度的破坏^[5]。因此,还需进一步研究如何提高花状和海胆状二氧化锰循环再生性能。

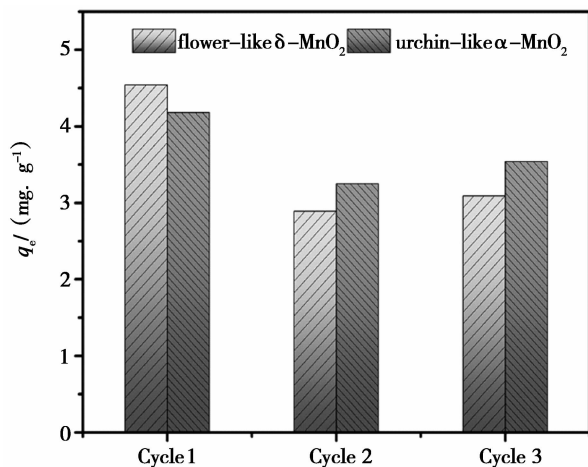


图 4 花状和海胆状二氧化锰吸附循环再生性

Fig. 4 Recycling performance of the flower-like MnO₂ and the sea-urchin-like MnO₂

2.4 吸附机理研究

图 5 为花状二氧化锰吸附三价砷前后的 XPS

图。从图 5a 吸附前后全谱图可得,在 285 eV, 531 eV 和 634 eV 处均出现了 C 1s、O 1s 和 Mn 2p 的特征峰,且吸附后在 50 eV 处出现了 As 3d 特征峰,表明三价砷在吸附剂表面发生了吸附。图 5b 为该吸附剂吸附三价砷后 Mn 2p 的精扫图,吸附后的 Mn 2p_{3/2} 峰可以分解为 3 个峰,结合能在 642.4 eV, 644.3 eV 和 646.35 eV 处可分别归属于 Mn²⁺, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺,表明吸附三价砷后四价锰被还原为 +3 和 +2 价,而二价锰会释放到溶液中,故导致表面锰元素的峰面积比率由吸附前的 27.889% 下降至 26.697%。对比吸附前后的 O 1s 精扫图谱(图 5c 和 5d),表面的 -OH 峰面积比率由 27.45% 降低至 23.03%,说明 -OH 基团参与了三价砷的吸附过程,而 M-O 键含量由 68.79% 增加至 73.19%,由此推断 As(III) 被氧化为 As(V) 后与 M-OH 键合,形成了 As-O 或者 As-O-Mn^[6]。

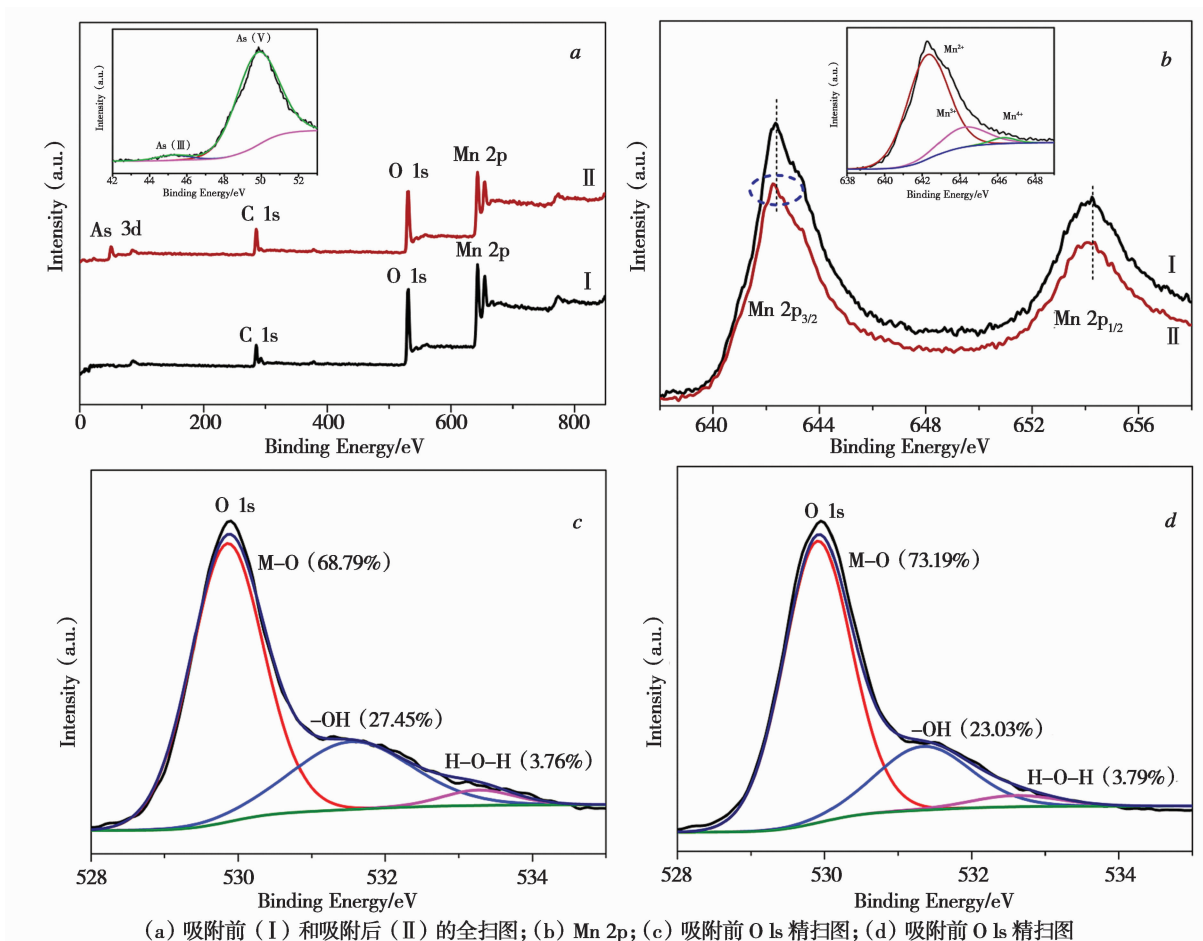


图 5 花状二氧化锰吸附三价砷的 XPS 图

Fig. 5 XPS graphs of arsenic(III) adsorption by the flower-like MnO₂: (a) typical wide survey before adsorption (I) and after dsorption (II); (b) Mn 2p high resolution spectrum before adsorption (I) and after adsorption (II); (c) O 1s high resolution spectrum before adsorption; (d) O 1s high resolution spectrum after adsorption

图6为海胆状二氧化锰吸附三价砷前后的XPS图。由图6a全谱分析图可知,吸附后在51 eV处出现了As 3d的特征峰,表明三价砷在吸附剂表面进行吸附。由图6b吸附前后Mn 2p图可知,海胆状二氧化锰吸附三价砷的过程中Mn元素的变化与花状二氧化锰相同,均是三价砷氧化为五价砷,而自身被还原为二价锰和三价锰^[7]。图6c和d分别为吸附前后O 1s的高分辨精扫图。从图中可看出,O 1s的吸收峰可分解为结合能在529.6 eV处M-O,532.0 eV处-OH和534.4 eV处H-O-H的三个峰。对比三个峰吸附前后的峰面积比率可得,-OH的峰面积比率由吸附前的76.13%下降至24.57%,表面吸附水由吸附前的9.15%下降至3.70%,说明海胆状

二氧化锰表面的羟基和吸附水均参与了三价砷的吸附过程。吸附后表面的M-O峰面积比率增加至71.73%,也表明该吸附过程形成了砷氧键或者锰砷氧键,而更深的机理解释有待进一步表征检测。另外,对比海胆状二氧化锰吸附三价砷前的O 1s高分辨精扫图6c与花状二氧化锰吸附三价砷前的O 1s图5c,三个峰位置对应较为接近,均可归属为M-O、-OH和吸附水的吸收峰,但海胆状二氧化锰吸附剂表面的-OH含量(76.13%)远比花状二氧化锰表面的-OH含量(27.45%)高,而羟基参与了吸附三价砷过程,这也可以从侧面表明海胆状二氧化锰的循环再生性比花状二氧化锰的性能好这一结论。

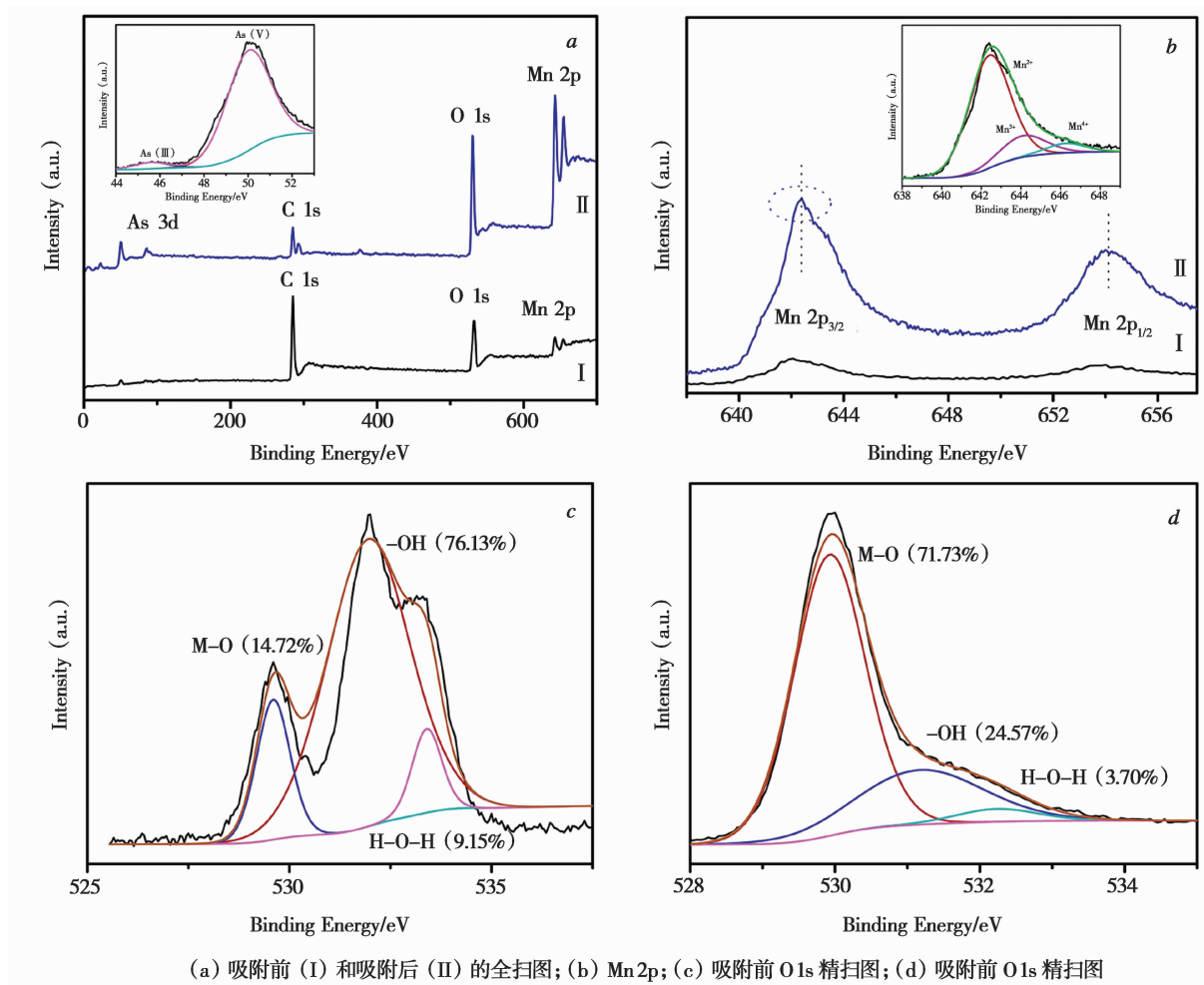


图6 海胆状二氧化锰吸附三价砷的XPS图

Fig. 6 XPS graphs of arsenic(III) adsorption by the sea-urchin-like MnO_2 : (a) typical wide survey before adsorption (I) and after adsorption (II); (b) Mn 2p high resolution spectrum before adsorption (I) and after adsorption (II); (c) O 1s high resolution spectrum before adsorption; (d) O 1s high resolution spectrum after adsorption

3 结 论

讨论了花状和海胆状二氧化锰对三价砷吸附的选择性、循环再生性能及吸附机理。研究结果表明,阴离子对花状二氧化锰吸附三价砷的影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; 对海胆状二氧化锰吸附三价砷的影响顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。从循环再生性能方面,海胆状二氧化锰经三次循环再生后的吸附性能要优于花状二氧化锰。由 XPS 表征结果推断花状和海胆状二氧化锰对三价砷的氧化吸附机理可能为:吸附剂表面四价锰将三价砷氧化为五价砷,且自身被还原为二价锰和三价锰,然后被氧化后的砷与吸附剂表面的羟基形成砷氧键或者锰砷氧键。

参考文献:

- [1] Li, L., *et al.* One-dimensional α - MnO_2 : Trapping chemistry of tunnel structures, structural stability, and magnetic transitions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(10): 2896 – 2904.
- [2] Habuda-Stanic, M. and M. Nujic. Arsenic removal by nanoparticles: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(11): 8094 – 8123.
- [3] Truong, T. T., *et al.* Morphological and Crystalline Evolution of Nanostructured MnO_2 and Its Application in Lithium-Air Batteries [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8067 – 8077.
- [4] Ma, J. P., *et al.* Morphology-controllable synthesis of MnO_2 hollow nanospheres and their supercapacitive performance [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(3): 722 – 728.
- [5] Bhatnagar, A., E. Kumar, and M. Sillanpää. Fluoride removal from water by adsorption—A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 811 – 840.
- [6] Ge, X., *et al.* Hierarchical iron containing gamma- MnO_2 hollow microspheres: A facile one-step synthesis and effective removal of As(III) via oxidation and adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 139 – 148.
- [7] Wen, Z., *et al.* Nanocasted synthesis of magnetic mesoporous iron cerium bimetal oxides (MMIC) as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for oxidation of arsenite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 225 – 233.
- [1] Li, L., *et al.* One-dimensional α - MnO_2 : Trapping chemistry of tunnel structures, structural stability, and magnetic transitions

Adsorption Performance and Mechanism of Different Morphologies nano- MnO_2 on Arsenic(III)

YAO Li-na^{1,2}, XU Nai-cai³, DONG Ya-ping¹, LI Wu¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining, 810008, China)

Abstract: Flower-like and sea-urchin-like MnO_2 nanoparticles were successfully synthesized by the hydrothermal method. The adsorption selectivity, recycling performance, and adsorption mechanism of arsenic(III) were systematically studied. The results showed that some anions had significant effect on the fluoride removal by flower-like and sea-urchin-like MnO_2 , and the influence orders were $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, respectively. The arsenic(III) removal rate fell to 65.5% and 75.1% after three adsorption and desorption cycles. In addition, the adsorption mechanism mainly was the synergistic effects of effective oxidizing and adsorptive performance.

Key words: Hydrothermal method; MnO_2 ; Arsenic(III); Adsorption mechanism