

秦艳敏, 梁美娜, 王敦球, 等. 桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对 As(V) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1398–1406.

QIN Yan-min, LIANG Mei-na, WANG Dun-qiu, et al. Preparation and arsenic adsorption and its mechanisms by mulberry stem biochar/Fe-Mn oxides composite adsorbent[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1398–1406.

桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对 As(V) 的吸附机理研究

秦艳敏^{1,2}, 梁美娜^{1,2*}, 王敦球^{1,2}, 朱义年^{1,2}, 唐 沈^{1,2}, 李欢欢^{1,2}, 张 涛^{1,2}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006; 2. 广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西 桂林 541004)

摘 要:以桑树杆为原料,通过正交试验设计,利用氧化和共沉淀法制备桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂(MBFMA),考察 pH 值、离子强度、共存离子对吸附剂除 As(V) 吸附性能的影响,并对 MBFMA 进行了表征,探讨了吸附机理。研究表明,制备复合吸附剂的最佳工艺为:KMnO₄ 浓度 40 g·L⁻¹、FeCl₂ 浓度 40 g·L⁻¹、浸渍时间 24 h、煅烧温度 400 °C、煅烧时间 3 h。在 pH 范围为 2.0~7.0 时,吸附剂对 As(V) 的吸附效果最佳;硝酸根、硫酸根、碳酸根和磷酸根溶液对除砷效果有不同程度的影响,其中磷酸盐的影响最大,离子强度对除砷效果影响不大;与 Freundlich 相比,Langmuir 模型能够较好地描述 MBFMA 对 As(V) 的吸附行为,25 °C 下最大吸附量为 4.87 mg·g⁻¹。能谱分析表明吸附 As(V) 的 MBFMA 含有 0.34% 的砷,FTIR 定性分析表明羟基、羧基、内酯基是 MBFMA 表面的主要特征官能团,XPS 分析表明铁、锰和表面含碳官能团参与了吸附反应,MBFMA 对 As(V) 的吸附是专性吸附。

关键词:桑树杆;铁锰氧化物;制备;吸附;As(V)

中图分类号:X171.5 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)07-1398-09 doi:10.11654/jaes.2016.07.024

Preparation and arsenic adsorption and its mechanisms by mulberry stem biochar/Fe-Mn oxides composite adsorbent

QIN Yan-min^{1,2}, LIANG Mei-na^{1,2*}, WANG Dun-qiu^{1,2}, ZHU Yi-nian^{1,2}, TANG Shen^{1,2}, LI Huan-huan^{1,2}, ZHANG Tao^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. Guangxi Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: A mulberry stem biochar/Fe-Mn oxides composite adsorbent(MBFMA) was prepared from mulberry stems by oxidation and coprecipitation methods through the orthogonal experiment. Effects of pH, ionic strength, and co-existing anions on As(V) adsorption by MBFMA were investigated. Results show that the optimal preparation conditions were as follows: the concentrations of potassium permanganate and ferrous chloride were both 40 g·L⁻¹, impregnation time of 24 h, calcination temperature of 400 °C, and calcination time of 3 h. The range of the optimal pH values was from 2.0 to 7.0. The ions present in the natural environment, such as nitrate, sulfate, carbonate and phosphoric, had different degrees of effects on arsenic adsorption, with phosphoric having the biggest impact. The ionic strength had no obvious side effects on arsenic adsorption. The adsorption behavior of As(V) on MBFMA was fit better with Langmuir equation than Freundlich equation. Adsorption capacity is 4.87 mg·g⁻¹ under 25 °C. Spectrum analysis showed that MBFMA had 0.34% of arsenic after adsorbing As(V). FTIR spectra indicated that MBFMA contained hydroxy, carboxyl, and lactone functional groups. X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicated that iron, manganese, and carbon surface functional groups involved in the adsorption reaction, and adsorption of As(V) by MBFMA was specific process.

Keywords: mulberry stem; Fe-Mn oxides; preparation; adsorption; arsenic

收稿日期:2015-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(21367010);“八桂学者”建设工程专项经费资助

作者简介:秦艳敏(1988—),女,河南新乡人,硕士研究生,主要从事水污染控制研究。E-mail:ymqin1115@163.com

*通信作者:梁美娜 E-mail:liangmeinaa@163.com

砷及其化合物的大范围应用会导致一系列环境问题,例如:冶炼行业^[1]和含砷矿床开发过程中产生的含砷废水的排放增大了环境水体中砷的含量以及分布范围。水体中的砷主要以As(V)和As(III)^[2-3]存在,砷的含量超过了一定的浓度限值就会对人体造成危害。有研究表明,人体摄取70~80 mg的砷对人体的危害将是致命的,长期饮用砷浓度为3 mg·L⁻¹左右的饮用水会引起慢性中毒,含砷水对人体健康的危害主要有致癌^[4]以及引起皮肤病^[5-6]。水体砷污染已成为亟待解决的环境问题,引起了环保学者的普遍关注。

目前,含砷废水的处理方法主要有膜分离法^[7]、氧化法^[8]、沉淀法^[9]、吸附法^[10]、离子交换法^[11]等。其中,吸附法因其原料来源广泛、操作简单、成本低以及不易造成二次污染等优点而成为研究热点。有研究表明^[11],金属氧化物表面的官能团能够通过表面复杂的反应或静电吸附来去除水体中的重金属污染物,铁的氧化物对As(V)具有较好的吸附能力^[12-13],可以利用铁氧化物改性^[14-15]吸附剂来增大其对As(V)的吸附能力,锰的氧化物也具有较强的氧化性^[16-17]和吸附活性,因而可以利用铁锰氧化物来处理含As(V)废水。但是相关研究^[18]显示,铁锰氧化物的絮凝性比较差,机械强度不高,空结构比较少,所以可以考虑把铁、锰氧化物和其他的吸附剂结合起来,提高复合吸附剂吸附能力。

广西桑蚕业发展迅速,2005年的桑园面积已达到9.4万hm²,桑茧产量14.85万t,到2015年,全区桑园面积超过20万hm²,蚕茧产量突破了34.5万t,蚕茧产量已连续11年全国第一。然而在带来经济效益的同时,大量积累的桑树杆的有效利用也成为要解决的问题。桑树杆生物质含有大量的纤维素与半纤维素,可以作为制备吸附剂的原料利用。本文以桑树杆为主要原料,利用氧化和共沉淀法制备桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂(MBFMA),通过正交实验研究确定了制备MBFMA的最佳工艺条件,并研究了最佳制备条件下获得的MBFMA对As(V)的吸附性能,探讨其对As(V)的吸附机理,为资源化利用农业废弃物探索新的途径。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

主要仪器:SA-20原子荧光形态分析仪;pH仪;S-4800型场发射扫描电镜;ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪;NICOLET 6700 FT-IR傅里叶变换红外-拉曼光谱仪;X'Pert PRO型衍射仪。

主要试剂:Na₃AsO₄·7H₂O、KMnO₄、FeCl₂均为分析纯,HNO₃为优级纯,实验用水为超纯水。

1.2 MBFMA的制备

桑树杆去皮用破碎机破碎,过20目筛后烘干备用。取10 g备用的桑树杆放入500 mL的烧杯中,加入100 mL浓度为20~50 g·L⁻¹的高锰酸钾溶液,机械搅拌10 min,用玻璃表面皿盖住,浸渍12~48 h后过滤;过滤后的滤渣重新放入500 mL烧杯中,在快速搅拌下加入10~40 g·L⁻¹的氯化亚铁溶液100 mL,机械搅拌10 min,浸渍12~48 h后过滤;过滤后的滤渣重新放入500 mL烧杯中,再加入质量分数为7%的氢氧化钠溶液50 mL,充分搅拌均匀,浸渍6 h后过滤,再用超纯水充分洗涤;将得到的滤渣放在磁盘中,在60~70℃下干燥12 h,得到干燥的MBFMA;将干燥的混合物放入坩埚中,在400~550℃下煅烧1~4 h,用研钵研磨,过100目筛,得到MBFMA。按5因素4水平正交实验设计,即L₁₆(4⁵)设计制备实验,正交实验因素水平如表1。

表1 正交实验因素水平

Table 1 Levels of factors in orthogonal experiment

序号	因素 Factors				
	A:KMnO ₄ 浓度/g·L ⁻¹	B:FeCl ₂ 浓度/g·L ⁻¹	C:浸渍时间/h	D:煅烧温度/℃	E:煅烧时间/h
1	20	10	12	400	1
2	30	20	24	450	2
3	40	30	36	500	3
4	50	40	48	550	4

1.3 对吸附As(V)前后的MBFMA的表征

表征所用设备及其分析测试参数如下:

XRD:X'Pert3 Powder型多功能X-射线衍射仪,Cu靶K α 辐射,特征X射线波长 $\lambda=1.540\ 56\text{\AA}$,扫描速度0.656 5°·s⁻¹,扫描范围10~90°。

电镜扫描:S-4800场发射扫描电子显微镜,加速电压为5.0 kV。

XPS分析:ESCALAB 250Xi X射线光电子能谱仪,单色化X射线枪工作直径500 μm ,通能100 eV,步长1 eV,采用能量校正方式。

FT-IR分析:NICOLET 6700 FT-IR傅里叶变换红外-拉曼光谱仪,样品与KBr粉末按照1:80的比例充分混合均匀,压片后测试,测试波长范围为4000~400 cm⁻¹,分辨率为0.1 cm⁻¹,信噪比45 000:1。

1.4 吸附试验

称取一定量的MBFMA放于100 mL的塑料离心

管中,加入 50 mL 一定浓度的含 As(V)溶液于塑料离心管中,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 或 HCl 溶液调节溶液的 pH 到设定值,在恒温水浴振荡器上以 200 r·min⁻¹ 转数振荡到设定的吸附时间,取出后置于台式离心机中以 4000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 然后用 0.45 μm 的滤膜过滤,用原子荧光法测定滤液中剩余 As(V) 的浓度。

2 结果与分析

2.1 正交试验结果

制备正交实验结果如表 2、直观分析如表 3 所示。以砷的吸附量和 MBFMA 的得率为考核指标进行

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

序号	因素					考核指标	
	A	B	C	D	E	砷吸附量/mg·g ⁻¹	得率/%
1	20	10	12	400	1	4.713	45.03
2	20	20	24	450	2	2.625	44.91
3	20	30	36	500	3	0.879	42.24
4	20	40	48	550	4	1.309	39.41
5	30	10	24	500	4	1.448	41.42
6	30	20	12	550	3	1.835	43.83
7	30	30	48	400	2	2.561	46.83
8	30	40	36	450	1	1.331	45.29
9	40	10	36	550	2	2.305	46.86
10	40	20	48	500	1	1.919	46.79
11	40	30	12	450	4	3.356	46.00
12	40	40	24	400	3	8.982	48.60
13	50	10	48	450	3	3.476	46.47
14	50	20	36	400	4	4.925	48.82
15	50	30	24	550	1	2.656	46.92
16	50	40	12	500	2	2.356	50.37

直观分析。

由表 3 直观分析的极差结果可知:五个因素对砷吸附值影响的主次关系是 D>A>C>E>B,最佳条件是 A3B4C2D1E3;对复合吸附剂得率影响的主次关系是 A>E>D>C>B,最佳条件是 A4B2C1D1E2。两个指标最优条件的最大差异是因素 B,结合所得数据知道因素 B 对砷吸附值的影响比较大,同时考虑本研究的目的是制备一种对 As(V) 吸附量大的吸附剂,所以选择制备 MBFMA 的最优条件是 A3B4C2D1E3,即:KMnO₄ 浓度为 40 g·L⁻¹、FeCl₂ 浓度为 40 g·L⁻¹、浸渍时间为 24 h,煅烧温度为 400 ℃,煅烧时间为 3 h。最佳条件下制备出来的样品将其用于吸附 As(V) 的性能研究。

2.2 MBFMA 表征结果

2.2.1 红外光谱分析

MBFMA 红外光谱分析结果如图 1 所示。主要特征吸收峰出现在 3330、1580、1380、835、559 cm⁻¹ 波数位置,于 1380 cm⁻¹ 波数处出现的吸收峰是由酚羟基的 O-H 的面内变形振动所致,于 1580 cm⁻¹ 波数处出现的吸收峰是由羧基、羟基和内酯基的 C-O 和 C=C 的伸缩振动形成的,而 3330 cm⁻¹ 处吸附峰是由其表面的 C-H 键的伸缩振动。

2.2.2 X 射线衍射分析

MBFMA 的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。MBFMA 没有明显的晶体结构,说明 MBFMA 是无定形的。利用 x'pert Highscore 软件对各个峰值进行分析,通过与标准图谱(PDF 卡片号为 01-089-2807)进行比较,在 MBFMA 中铁、锰、氧的摩尔比接近(为 1:5:8),混合物中铁锰氧化物的分子式可表达为

表 3 正交试验结果直观分析

Table 3 Result analysis of orthogonal experiment

K 值	考核指标									
	砷吸附量/mg·g ⁻¹					得率/%				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
K ₁	9.526	11.942	12.260	21.182	10.619	171.60	179.77	185.23	189.28	184.02
K ₂	7.174	11.304	15.712	10.788	9.847	177.37	184.35	181.85	182.67	188.98
K ₃	16.562	9.453	9.440	6.602	15.172	188.25	181.99	183.21	180.82	181.14
K ₄	13.414	13.978	9.266	8.105	11.039	192.58	183.67	179.50	177.03	175.64
K ₁ 平均	2.387	2.986	3.065	5.296	2.655	42.90	44.94	46.31	47.32	46.01
K ₂ 平均	1.794	2.826	3.928	2.697	2.462	44.34	46.09	45.46	45.67	47.25
K ₃ 平均	4.141	2.363	2.360	1.650	3.793	47.06	45.50	45.80	45.20	45.29
K ₄ 平均	3.354	3.495	2.316	2.026	2.760	48.14	45.92	44.87	44.26	43.91
极差 R	2.347	1.131	1.612	3.645	1.331	5.24	1.14	1.43	3.06	3.33

$\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{2.57}\text{O}_{4.0}$

2.3 pH 值的影响

MBFMA 质量 0.1 g, As(V) 初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积 50 mL, 溶液 pH 分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10 和 11, 实验温度为 25°C 。在此条件下进行了 pH 影响实验, 结果见图 3。

由图 3 可知, 当 pH 为 2~7 时, pH 对 As(V) 吸附量的影响比较小, 当 pH 大于 7 时, 吸附量随着 pH 的增加而减小。这是因为吸附量的大小主要与溶液中砷酸根的存在形态有关。当 pH 在 0~2 范围时, 以 H_3AsO_4 存在^[9]; 当 pH 在 3~6 范围时, 以 H_2AsO_4^- 存在^[20]; 当 pH 在 7~11 范围时, 以 HAsO_4^{2-} 存在^[21]; 当 pH 在 12~14 范围时, 以 AsO_4^{3-} 存在^[22]。经测定, MBFMA 零点电位 $\text{pH}_{\text{PZC}}=3.81$ 。当被吸附溶液的 pH 在 2~3.81 范围内, 溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, 吸附剂表面带正电荷, 溶液中的 As(V) 主要以 H_2AsO_4^- 形态存在, 吸附剂与吸附质处于异电吸引状态, 有利于吸附; 当被吸附溶液的 pH 在 3.81~7.0 范围内, 溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, 复合吸附剂表面带负电荷, As(V) 主要以 H_2AsO_4^- 存在, 但由于 H_2AsO_4^- 带的电荷量较 HAsO_4^{2-} 电荷量少, 在 pH 2~7 时, pH 对 As(V) 吸

附量的影响比较小, 而当 pH 大于 7 后, 吸附量下降很快。这与文献[23]、[24]报道的结果相一致。

2.4 吸附时间的影响

MBFMA 质量 0.1 g, 初始 As(V) 浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积 50 mL, 溶液 pH=5, 温度为 25°C , 取样时间分别为 0.25、0.5、0.75、1、2、3、4、5、6、8、10、12、15、18、21、24、27、30、36、48 h。在此条件下进行了吸附时间的影响实验, 实验结果见图 4。MBFMA 对 As(V) 的吸附随着吸附时间的增加而逐渐增大。当 As(V) 初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量随时间的变化不明显。这是因为初始浓度较低, 而在复合吸附剂上面的吸附行为较快, 很快就达到了平衡。当初始 As(V) 的浓度增加为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以看出, 吸附开始的 5 h 内, As(V) 的去除较快, 随着时间的增加, 吸附速率逐渐减慢, 最后趋于稳定, 吸附在 24 h 左右达到平衡。

2.5 吸附等温线

实验温度为 25°C 、 35°C 、 45°C , 初始 As(V) 浓度分别在 0.5 、 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 8 、 10 、 12 、 14 、 16 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, MBFMA 质量为 0.1 g。对比试验加入 0.1 g 桑树杆生物炭, 实验

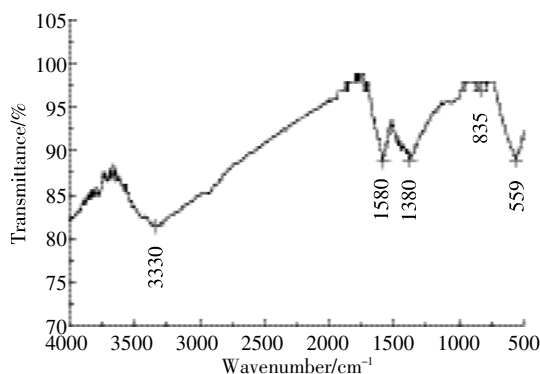


图 1 复合吸附剂 FTIR 图谱

Figure 1 FTIR spectra of MBFMA

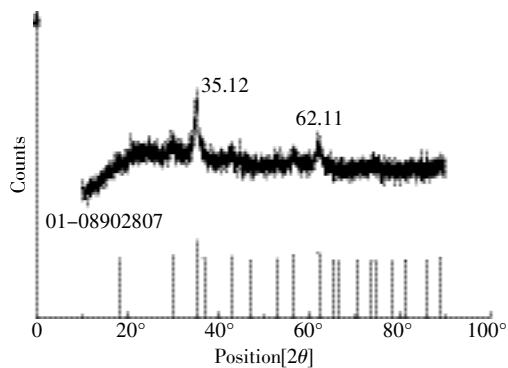


图 2 复合吸附剂 XRD 图

Figure 2 X-ray diffraction spectra of MBFMA

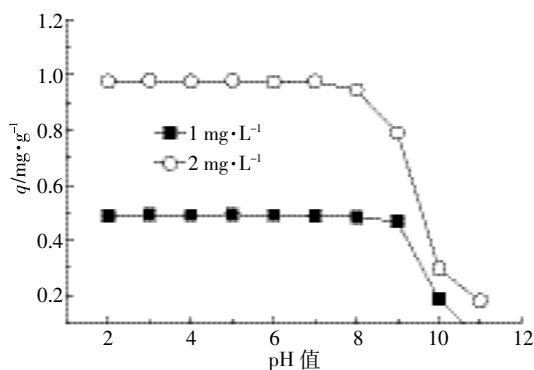


图 3 pH 对 As(V) 吸附的影响

Figure 3 Effect of pH on As(V) adsorption by MBFMA

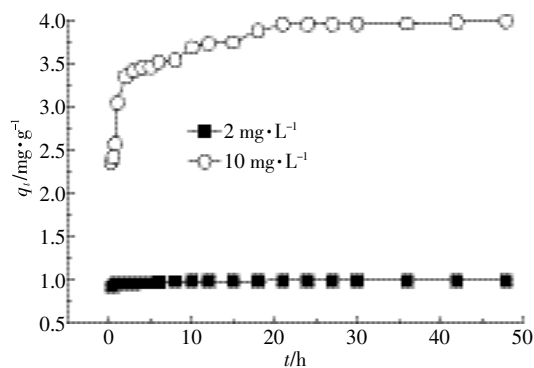


图 4 吸附时间对 As(V) 吸附的影响

Figure 4 Effect of contact time on As(V) adsorption by MBFMA

温度 25℃。在此条件下进行吸附等温线实验。

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 MBFMA 吸附 As(V) 的等温线实验数据拟合,拟合结果如图 5 和图 6, 拟合模型参数列于表 4。从表 4 可知,25、35℃和 45℃下,Langmuir 吸附等温方程拟合的决定系数 R^2 分别为 0.954、0.958、0.953。根据 Langmuir 模型成立的假设条件可知,MBFMA 对 As(V) 的吸附更倾向于单分子层^[25]的吸附,形成单层覆盖,当吸附达到平衡后在吸附剂的表面没有吸附质的转移。25℃、35℃和 45℃下的最大吸附量分别为 4.87、5.30、5.62 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。25℃下,纯桑树杆生物炭最大吸附量是 4.26 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,MBFMA 相对纯桑树杆生物炭对砷吸附量提高了 14.3%。25、35℃和 45℃下,Freundlich 吸附等温方程拟合的决定系数 R^2 分别为 0.945、0.953、0.960,相对于 Freundlich 吸附等温方程,MBFMA 对 As(V) 的吸附更符合 Langmuir 吸附等温方程。

由表 4 可见,随着吸附温度的升高,As(V) 的饱和吸附量也随之增加,说明温度的升高对 As(V) 的

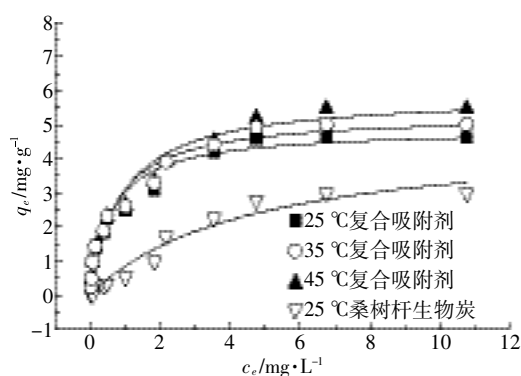


图 5 Langmuir 等温模型拟合曲线

Figure 5 Langmuir isotherms for As(V) adsorption on MBFMA and mulberry stem biochar

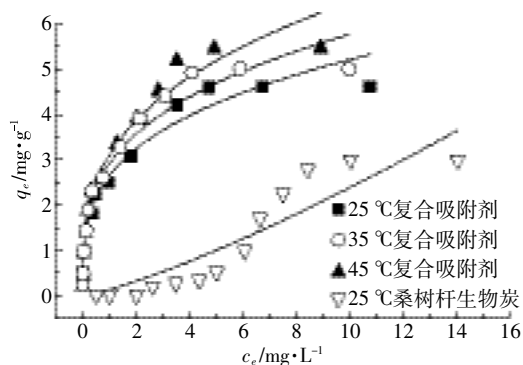


图 6 Freundlich 等温模型拟合曲线

Figure 6 Freundlich isotherms for As(V) adsorption on MBFMA and mulberry stem biochar

吸附是有利的。Ruijiang Liu 等^[26]的研究也得到了同样的结论,他们发现当水溶液的温度由 40℃升高到 90℃,As(V) 的吸附量增大了 60%以上。孙丽凤^[27]利用活性氧化铝吸附 As(V) 的研究表明,当 As(V) 溶液的初始浓度为 $1.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(V) 的吸附量在 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右;姜淑芳等^[28]利用稻秆来吸附饮用水中的 As(V),当 As(V) 初始浓度为 $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(V) 的吸附量是 $0.003 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。龙小燕^[29]利用 Fe/Ti 改性活性炭吸附砷,其对 As(V) 的吸附量为 $2.5419 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ayoob S 等^[30]利用钙化矾土吸附水溶液中的砷,当砷的初始浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,砷的吸附量为 $0.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,利用铁锰氧化物来改性桑树杆,可以在很大程度上提高生物质对 As(V) 的吸附能力。

2.6 共存离子的影响

水溶液中除了含有砷污染物外,还含有一定量的共存电解质,从而影响溶液的离子强度^[28],这些电解质可以与被吸附的物质争夺吸附剂上面的可吸附位点^[16],影响吸附剂的吸附效果。选取 NaNO_3 作为电解质的代表,来验证离子强度对吸附效果的影响,共存离子影响实验条件:MBFMA 0.1 g,初始 As(V) 浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液体积 50 mL, $\text{pH}=5$,实验温度为 25℃,考察 2 种不同浓度 ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的硝酸根、硫酸根、碳酸根和磷酸根溶液对 As(V) 吸附效果的影响。

四种不同浓度的共存离子对 As(V) 吸附效果的影响如图 7 所示。硝酸根、硫酸根和碳酸根对 MBFMA 吸附 As(V) 几乎没有影响, $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸根离子的存在对 As(V) 吸附的影响很小,而当磷酸根离子浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其对 As(V) 吸附的影响比较大,As(V) 的吸附量由 $0.93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $0.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,降低了 12.4%。其可能的原因是 P 和 As 同位于元素周期表中第 V 族元素,两者的化学性质比较相似,表面化合物具有相似的类型,荷电能力相差不大,空间

表 4 不同温度下等温方程拟合参数

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich models at different temperatures

类别 Item Temperature	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	k_l	R^2	$q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_f	$1/n$	R^2
25℃复合吸附剂	1.640	0.954	4.87	2.635	0.296	0.945
35℃复合吸附剂	1.414	0.958	5.30	2.894	0.300	0.953
45℃复合吸附剂	1.810	0.953	5.62	3.084	0.323	0.960
25℃桑树杆生物炭	0.219	0.963	4.26	1.259	0.131	0.820

结构也相似,在水溶液中具有相似的化学行为,因而磷酸根与As(V)竞争吸附复合吸附剂的吸附位点,减小了As(V)的吸附量。其次,磷酸根可以与复合吸附剂中铁的氧化物之间发生化学反应,生成内球配合物^[31],进一步抑制对As(V)的吸附。Gong等^[32]也探讨了共存阴离子对As(V)吸附影响,得出了相似的结论,影响主次顺序为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$,其中由于磷酸盐的加入,As(V)的去除率降低了35.92%。

2.7 离子强度的影响

实验条件:MBFMA 0.1 g,初始As(V)浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液体积50 mL,其中 NaNO_3 的浓度分别为0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=5,实验温度为25℃,离子强度对As(V)吸附效果的影响如图8所示。

从图8可以看出,离子强度对As(V)吸附量的影响不大,吸附量下降趋势不明显,吸附量最大减小了3.1%。此实验条件下的离子强度对As(V)吸附的影响不敏感,As(V)与MBFMA之间形成了内层表面络合物^[33],属于内球络合吸附^[34],复合吸附剂对As(V)的吸附属于专性吸附^[35]。

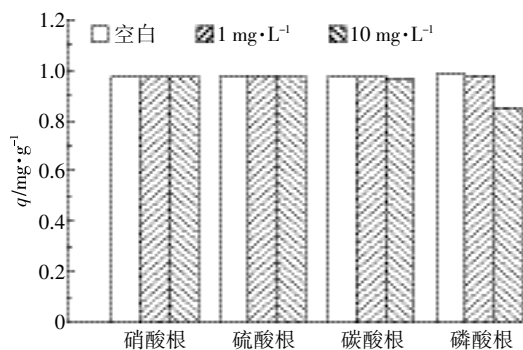


图7 共存离子对As(V)吸附的影响

Figure 7 Effect of co-existing anions on As(V) adsorption on MBFMA

2.8 吸附机理分析

2.8.1 能谱分析

MBFMA吸附As(V)前后的能谱分析如图9所示。从图9(a)、图9(b)可以看出,由于测定时选取点的不同以及各个元素分布的不均匀,元素的含量存在一定的差异,C、O、Mn和Fe吸附前后的质量百分比(%)分别为37.67、30.08、23.37、2.27和25.06、29.26、11.77、33.32。吸附As(V)之后的MBFMA的能谱中含有元素As,其质量百分比(%)为0.34。

2.8.2 X射线光电子能谱分析

MBFMA吸附As(V)前后XPS分析如图10所示。吸附As(V)之前的MBFMA XPS谱图上在结合能为44.16 eV处没有As3d轨道特征峰,而在吸附As(V)之后的MBFMA XPS谱图上在结合能为44.16 eV处有As3d轨道特征峰,表明吸附剂表面有一定量的As元素存在。

图11是吸附前后吸附剂表面Fe2p轨道和Mn2p轨道的XPS扫描图。Fe2p轨道的结合能由吸附前的709.77 eV变为吸附后709.96 eV,Mn2p轨道的结合能由640.49 eV变为640.58 eV,说明在吸附过程中铁

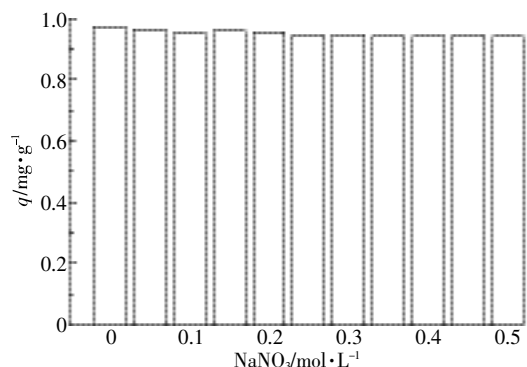


图8 离子强度对As(V)吸附的影响

Figure 8 Effect of ionic strength on As(V) adsorption on MBFMA

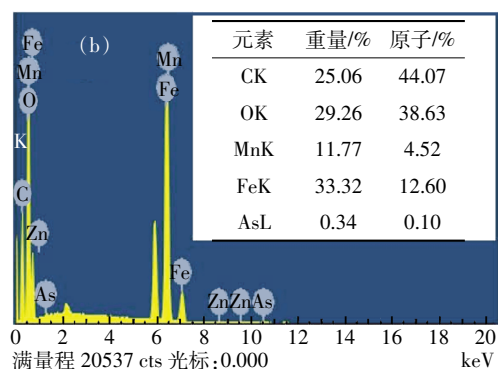
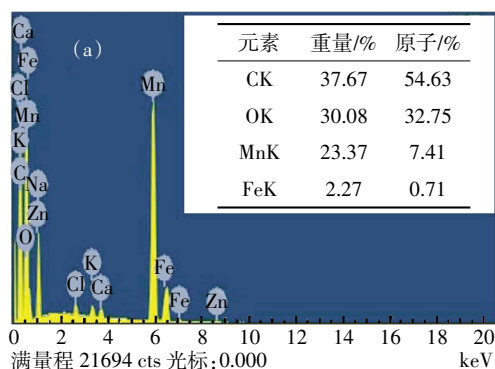


图9 MBFMA吸附As(V)前后的能谱分析图(a:吸附前;b:吸附后)

Figure 9 EDAX spectrum of MBFMA before and after As(V) adsorption(a: before adsorption; b: after adsorption)

和锰参与了吸附反应,其吸附过程属于化学吸附。

MBFMA 表面 C(283.88 eV)元素的含量比较多, C1s 的半峰宽为 1.48 eV,吸附后的半峰宽为 1.46 eV,利用 XPS PEAK 软件对吸附前后的 C1s 进行分峰拟合,拟合结果如图 12 所示。可以看出 C1s 的能谱由两个不同的峰组成,它们分别代表 C-C 和 C-O 含碳官能团,吸附前后 C 在 C-C 键和 C-O 键的能值都发生了改变,表明含碳官能团参与了吸附反应。

3 结论

(1)MBFMA 的制备条件为:KMnO₄ 浓度 40 g·L⁻¹、FeCl₂ 浓度 40 g·L⁻¹、浸渍时间 24 h、煅烧温度 400 ℃、煅烧时间 3 h。

(2)由 FTIR 分析可知 MBFMA 中羟基、羧基和内酯基的存在;XRD 分析表明铁和锰分别以 Fe₂O₃ 和 MnO₂ 形式存在于 MBFMA 上;能谱分析说明吸附之

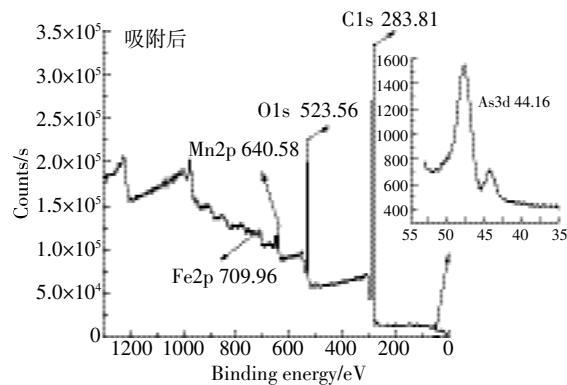
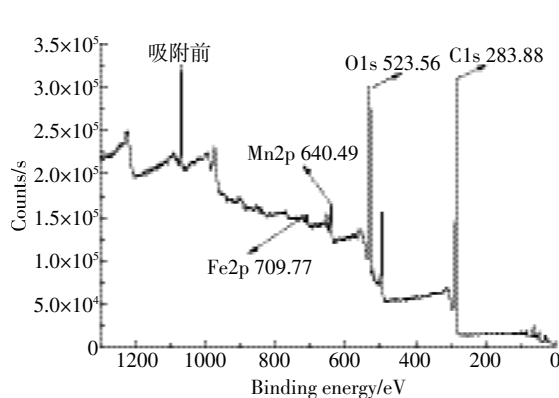


图 10 MBFMA 吸附 As(V) 前后的 XPS 全谱图

Figure 10 XPS of MBFMA before and after As(V) adsorption

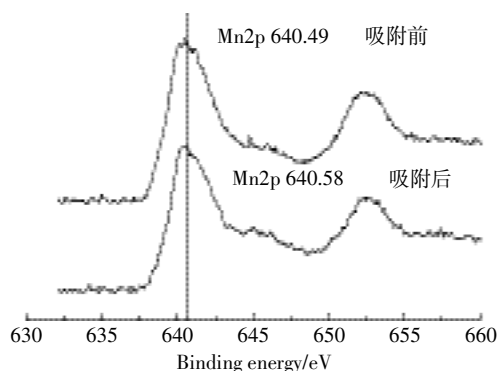
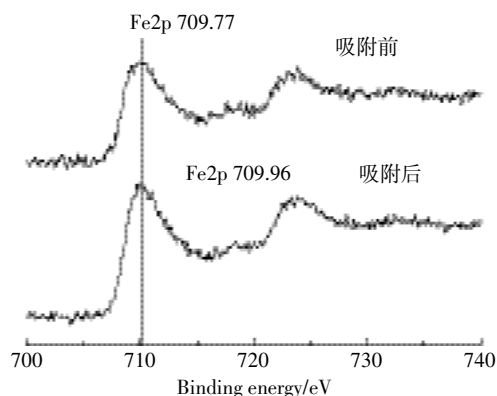


图 11 吸附 As(V) 前后 Fe 和 Mn 的 XPS 能谱

Figure 11 XPS spectra of Fe and Mn before and after adsorption of As(V)

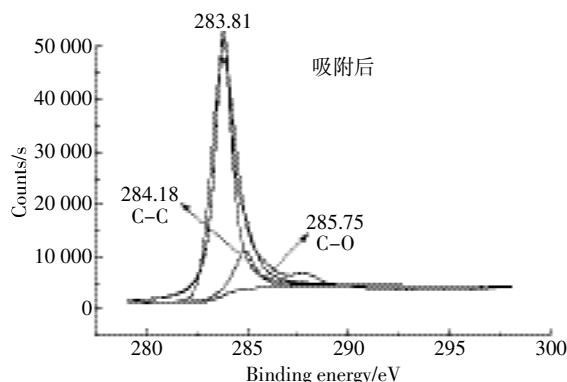
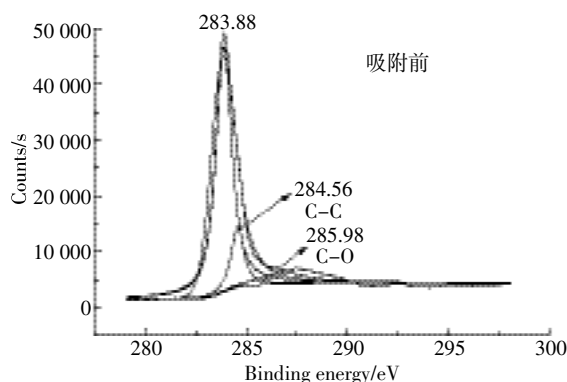


图 12 吸附 As(V) 前后 C1s 分峰拟合图

Figure 12 Sub-peak fitting spectra of C1s of before and after As(V) adsorption

后MBFMA上含有0.34%的As元素;XPS分析表明,铁、锰、C-C和C-O含碳官能团均参与了吸附反应,其对As(V)的吸附过程属于化学专性吸附过程。

(3)MBFMA吸附As(V)的最佳pH值范围为2~7;当磷酸盐中磷的浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(V)的吸附量减少了12.4%;当以 NaNO_3 作为离子强度实验时,离子强度对As(V)的吸附影响不大。

(4)25℃、35℃和45℃下,Langmuir吸附模型的決定系数 R^2 分别为0.954、0.958、0.953,饱和吸附量分别为4.87、5.30、5.62 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 王 萍,王世亮,刘少卿,等.砷的发生、形态、污染源及地球化学循环[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7):90-97.
WANG Ping, WANG Shi-liang, LIU Shao-qing, et al. Occurrence, speciation, source and geochemical cycle of arsenic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(7):90-97.
- [2] Watanabe J, Tani Y, Chang J, et al. As(Ⅲ) oxidation kinetics of biogenic manganese oxides formed by *Acremonium strictum* strain KR21-2[J]. *Chemical Geology*, 2013, 347(6):227-232.
- [3] Chang Y Y, Lee S M, Yang J K. Removal of As(Ⅲ) and As(V) by natural and synthetic metal oxides[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 346(1-3):202-207.
- [4] Ren H T, Jia S Y, Wu S H, et al. Abiotic oxidation of Mn(Ⅱ) induced oxidation and mobilization of As(Ⅲ) in the presence of magnetite and hematite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254(6):89-97.
- [5] Abtahi M, Mesdaghinia A, Saeedi R, et al. Adsorption of As(Ⅲ) and As(V) from aqueous solutions by brown macroalga *Colpomenia sinuosa* biomass:Kinetic and equilibrium studies[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(16-18):3224-3232.
- [6] Kanematsu M, Young T M, Fukushima K, et al. Arsenic(Ⅲ, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 106(4):404-428.
- [7] Seidel A, Waypa J J, Elimelech M. Role of charge(Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane[J]. *Environmental Engineering Science*, 2001, 18(2):105-113.
- [8] 黄自力,刘缘缘,陶青英,等.石灰沉淀法除砷的影响因素[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3):734-738.
HUANG Zi-li, LIU Yuan-yuan, TAO Qing-ying, et al. Influencing factors of arsenic removal by lime precipitation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(3):734-738.
- [9] 刘辉利,梁美娜,朱义年,等.氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5):1011-1020.
LIU Hui-li, LIANG Mei-na, ZHU Yi-nian, et al. The adsorption of arsenic by ferric hydroxide and its precipitation mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5):1011-1020.
- [10] Awual M R, Hossain M A, Shenashen M A, et al. Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1):421-430.
- [11] Wu K, Liu T, Xue W, et al. Arsenic(Ⅲ) oxidation/adsorption behaviors on a new bimetal adsorbent of Mn-oxide-doped Al oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192:343-349.
- [12] Yao S, Liu Z, Shi Z. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2014, 12:1-8.
- [13] Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, et al. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 255(1):52-58.
- [14] Deliyanni E, Bandosz T J. Importance of carbon surface chemistry in development of iron carbon composite adsorbents for arsenate removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):667-674.
- [15] Wantala K, Khongkasem E, Khlongkarnpanich N, et al. Optimization of As(V) adsorption on Fe-RH-MCM-41-immobilized GAC using Box Behnken design: Effects of pH, loadings, and initial concentrations [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(5):1027-1034.
- [16] 常方方,曲久辉,刘锐平,等.铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11):1769-1774.
CHANG Fang-fang, QU Jiu-hui, LIU Rui-ping, et al. Preparation of Fe-Mn bimetal oxide adsorbent and its adsorption characteristics of arsenic[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11):1769-1774.
- [17] Lü J, Liu H, Liu R, et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe Al Mn trimetal oxide adsorbent[J]. *Powder Technology*, 2013, 233:146-154.
- [18] 朱 瑾,楼子墨,王卓行,等.铁锰氧化物/碳基复合材料的制备及其对水中砷的去除[J]. 化学进展, 2014, 26(9):1551-1561.
ZHU Jin, LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, et al. Preparation of iron and manganese oxides/carbon composite materials for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(9):1551-1561.
- [19] Xu Y H, Nakajima T, Ohki A. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 92(3):275-287.
- [20] Kundu S, Gupta A K. Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement(IOCC) towards As(V): Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 273(1-3):121-128.
- [21] Pan Y F, Chiou C T, Lin T F. Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite(IOCD)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(8):1401-1410.
- [22] Babaeiveli K, Khodadoust A P, Bogdan D. Adsorption and removal of arsenic(V) using crystalline manganese(Ⅱ, Ⅲ) oxide: Kinetics, equilibrium, effect of pH and ionic strength[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2014, 49(13):1462-1473.
- [23] 闵伶俐,郑煜铭,钟鹭斌,等.铁氧化物/壳聚糖复合纳米纤维的制备及吸附五价砷研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(12):2979-2984.
MIN Ling-li, ZHENG Yu-ming, ZHONG Lu-bin, et al. Preparation of a novel iron oxide/chitosan composite nanofiber and its adsorption of

- arsenate from water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12): 2979–2984.
- [24] 李鸿颖, 普红平, 韩彩芸, 等. 介孔氧化铝的合成及其对 As(V) 的吸附特性研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2013, 38(4): 13–16.
- LI Hong-ying, PU Hong-ping, HAN Cai-yun, et al. Synthesis of mesoporous alumina and Its performance of arsenic(V) adsorption[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2013, 38(4): 13–16.
- [25] Pehlivan E, Tran T H, Ouedraogo W K I, et al. Removal of As(V) from aqueous solutions by iron coated rice husk[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 511–517.
- [26] Liu R, Lu Y, Shen X, et al. Arsenic(V) adsorption from aqueous solution on magnetic Fe–0.2(Co20Ni80)(0.8) alloy porous microfibers[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2012, 223(8): 5365–5373.
- [27] 孙丽凤. 活性氧化铝对 As(Ⅲ) 和 As(V) 的吸附性能研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2014, 36(4): 121–126.
- SUN Li-feng. Adsorption behavior of As(Ⅲ) and As(V) by activated aluminum [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2014, 36(4): 121–126.
- [28] 姜淑芳, 毛 峰, 李红玲, 等. 利用稻秆去除饮用水中五价砷的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(20): 8801–8802, 8866.
- LOU Shu-fang, MAO Feng, LI Hong-ling, et al. Removal of pentavalent arsenic in drinking water by rice straw adsorbent[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2008, 36(20): 8801–8802, 8866.
- [29] 龙小燕. 活性炭负载 Fe/Ti 改性及去除水体砷的效果和机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012: 44–45.
- LONG Xiao-yan. Effects and mechanisms for Fe/Ti modification of activated carbon and arsenic removal from water[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012: 44–45.
- [30] Ayoob S, Gupta A K, Bhakat P B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite(MCB)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 52(3): 430–438.
- [31] 廉佩佩. Fe₃O₄-MnO₂ 磁性纳米盘吸附剂的制备及除砷(Ⅲ)效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 41–42.
- LIAN Pei-pei. Preparation of Fe₃O₄-MnO₂ manoplates and research on its adsorption capacity for arsenite removal[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 41–42.
- [32] Gong X J, Li W G, Zhang D Y, et al. Adsorption of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon in the presence of co-existing ions[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 102: 256–264.
- [33] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997–1003.
- WU Zhi-jian, LIU Hai-ning, ZHANG Hui-fang. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997–1003.
- [34] Su J, Huang H G, Jin X Y, et al. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(Ⅲ) and As(V) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 63–70.
- [35] 吴萍萍, 曾希柏, 李莲芳, 等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附 As(V) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 498–503.
- WU Ping-ping, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. The effect of ionic strength and phosphate on As(V) adsorption on different iron/aluminum minerals and soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(3): 498–503.