

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023020703

田周炀, 郑倩, 杜晓丽, 等. 不同 Mn/Fe 比例天然含铁锰矿的 As(Ⅲ) 吸附性能与机制[J]. 环境化学, 2024, 43(8): 2717-2727. TIAN Zhouyang, ZHENG Qian, DU Xiaoli, et al. As(Ⅲ) adsorption performance and mechanisms of natural Fe-bearing manganese ores with different Mn/Fe ratios[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (8): 2717-2727.

不同 Mn/Fe 比例天然含铁锰矿的 As(Ⅲ) 吸附性能与机制*

田周炀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,武汉,430070;2.武汉芳笛环保股份有限公司,武汉,430000;3.北京建工环境修复股份有限公司,北京,100015)

摘 要 水体中的砷主要以亚砷酸(As(Ⅲ))形态存在.金属氧化物常用于水体砷的去除,但其对 As(Ⅲ)的亲和力较弱,导致水体砷很难去除,因此,寻求高效、廉价、绿色的除 As(Ⅲ)材料具有显著的 环境意义.天然含铁锰矿是一种高效的砷吸附剂,由于自然形成条件复杂,其不同含铁锰矿对 As(Ⅲ)的 去除性能存在较大差异.本研究以两种不同 Mn/Fe 比例的天然含铁锰矿(NFM-L、NFM-H)为研究对象, 评估其对 As(Ⅲ)的吸附性能,并结合 XPS、XRD 等光谱学表征手段探究其砷的去除机制.实验结果表 明,NFM-L 的 Fe 含量是 NFM-H 的 5.61 倍,其 As(Ⅲ)的最大吸附量(24.82 mg·g⁻¹)与吸附速率亦显著高 于 NFM-H(18.94 mg·g⁻¹),NFM-L 和 NFM-H 对 As(Ⅲ)的等温吸附曲线更符合 Freundlich 模型.影响因子实 验表明,溶液 pH 值对 NFM-L 的影响更大,共存离子 H₂PO₄⁻¹能够显著抑制两种材料对 As(Ⅲ)的吸附, 但是材料粒径对 As(Ⅲ)去除的影响较小.光谱学表征发现,两种矿物吸附砷后结构并未发生明显变化, 但锰氧化物能将 As(Ⅲ)氧化为 As(Ⅴ),从而显著提高了铁锰矿对砷的吸附能力. 关键词 天然含铁锰矿,As(Ⅲ),Mn/Fe,氧化,吸附. 中图分类号 X-1;O6 文献标识码 A

As(|||) adsorption performance and mechanisms of natural Fe-bearing manganese ores with different Mn/Fe ratios

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

College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070, China;
 Wuhan Fund Environmental Protection Co. Ltd., Wuhan, 430000, China;
 BcEG Environmental Remediation Co. Ltd., Beijing, 100015, China)

Abstract Arsenic in water is mainly present in the form of arsenite $(As(\mathbb{II}))$. Metal oxides are commonly used for arsenic removal in water, but their affinity with $As(\mathbb{II})$ is weak, making it difficult to remove arsenic from water. Therefore, seeking efficient, inexpensive, and environmentally friendly $As(\mathbb{II})$ removal materials is of great environmental significance. Natural iron-manganese-containing minerals are efficient arsenic adsorbents, but different iron-manganese-containing minerals have significantly different $As(\mathbb{II})$ removal performances due to their complex natural formation conditions. In this study, two natural iron-manganese-containing minerals with different Mn/Fe ratios (NFM-L and NFM-H) were selected as research subjects to evaluate their

²⁰²³ 年 2 月 7 日 收稿(Received: February 7, 2023).

^{*} 国家自然科学基金 (42277392) 和国家重点研发计划 (2018YFC1800305) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42277392) and National Key R&D Program of China (2018YFC1800305).

^{**} 通信联系人 Corresponding author, E-mail: stu@mail.hzau.edu.cn

adsorption performances for As(III). XPS, XRD, and other spectroscopic characterization methods were used to explore the arsenic removal mechanism. The results showed that the Fe content of NFM-L was 5.61 times that of NFM-H, and its maximum adsorption capacity for As(III) (24.82 mg·g⁻¹) and adsorption rate were significantly higher than that of NFM-H (18.94 mg·g⁻¹). And the isothermal adsorption curves for As(III) by NFM-L and NFM-H were more consistent with the Freundlich model. The influence factor experiments showed that the solution pH had a greater impact on NFM-L, and the coexisting ion H₂PO₄⁻ could significantly inhibit the adsorption of As(III) by both materials, while material particle size had a smaller effect on As(III) removal. Spectroscopic characterization showed that the structure of the two minerals did not change significantly after arsenic adsorption, but manganese oxide could oxidize As(III) to As(V), significantly enhancing the adsorption capacity of iron-manganese-containing minerals for arsenic. In conclusion, this study revealed the arsenic removal mechanism of natural iron-manganese-containing minerals, providing theoretical support for the exploration of efficient, inexpensive and environmentally friendly As(III) removal materials and offering new ideas for the treatment of arsenic pollution in water environments.

Keywords natural iron manganese ore, As(Ⅲ), Mn/Fe, oxidation, adsorption.

砷是自然界中常见的有毒类金属元素. 亚砷酸盐(As(Ⅲ))和砷酸盐(As(V))是无机砷的两种重要 的氧化态,且As(Ⅲ)的毒性是As(V)的60倍^[1-2].因此,为了防止砷污染对人体健康造成危害,1993年 世界卫生组织(WHO)将饮用水中砷的浓度限值由50μg·L⁻¹降低至10μg·L^{-1[3]}.

吸附/氧化法除 As(Ⅲ)是最有前景的砷去除方法之一^[4-6]. 这主要是由于 As(Ⅲ)的迁移性强, 对金 属氧化物亲和力弱. 相反, As(V)对金属氧化物亲和力较强^[7-8]. 因此, As(Ⅲ)氧化为 As(V)后, 再利用 吸附剂高效吸附 As(V)是去除 As(Ⅲ)的有效途径. 天然含铁锰矿同时具备吸附和氧化特性, 被认为是 一种高效、绿色的砷去除剂^[9-10]. Chakravarty 等^[11] 采用廉价含铁锰矿去除地下水中的砷, 结果发现天 然含铁锰矿具有良好的砷去除效果. Eleonora Deschamps 等采用含有 Fe、Mn 的天然矿物作为反应实验 柱的填充材料去除砷污染的水体, 结果发现其砷吸附容量高达 14.7 mg·g^{-1[12]}. 但是, 由于形成条件复 杂, 天然含铁锰矿成分存在较大差异^[13], 对砷的去除效果也明显不同. 然而, 目前有关不同成分天然含 铁锰矿对砷去除的效果和机制的研究少见报道.

本研究选取不同 Fe/Mn 比例的天然含铁锰矿为研究对象,采用等温吸附实验评估其对砷的吸附容量,同时探究粒径、溶液 pH、共存离子等对砷吸附性能的影响.实验结合 XRD、XPS、SEM 等表征手段,探究不同天然含铁锰矿的除砷机制.本研究探讨不同种类天然含铁锰矿的除砷效果和机制,为砷污染修复材料的选择提供理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 供试材料

实验中使用的化学试剂磷有酸二氢钠(NaH₂PO₄)、氯化钙(CaCl₂)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、碳酸钠 (Na₂CO₃)、硫酸钾(K₂SO₄)、硝酸钠(NaNO₃)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、三氧化二砷(As₂O₃)均 为分析纯试剂,购自于国药化学试剂有限公司. As(Ⅲ)储备液采用 1000 mg·L⁻¹分析纯 As₂O₃ 制备而 成. 实验中所有水溶液均使用 18.25 MΩ·cm 的超纯水配制.

两种天然含铁锰矿均采自于广西贵港木圭锰矿区,呈岩石块状,根据其 Mn/Fe 含量比的高低水平, 分别标记为 NFM-L 和 NFM-H. 矿石块经水洗、自然风干后,使用球磨机研磨成 20 目、60 目、100 目和 300 目的粉末样,密封备用.

1.2 实验设计和方法

1.2.1 不同粒径矿物的除砷效果影响

分别称取 20 目、60 目、100 目、300 目 NFM-L 和 NFM-H 粉末样品 0.15 g 于 50 mL 离心管中, 加

入 15 mL、240 mg·L⁻¹ (pH 为 7.0)的 As(Ⅲ)溶液;在 25 ℃、180 r·min⁻¹条件下,连续震荡 24 h,实验重 复 3 次.反应结束后,采用 0.22 μm 滤膜快速过滤悬浮液,上清液经原子荧光光谱仪测定溶液中砷浓 度,并根据公式(1)和公式(2)计算砷去除率与吸附容量.

$$W = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \tag{1}$$

$$Q_{\rm e} = (C_0 - C_1) \times V/m \tag{2}$$

式中, W为砷去除率, %; C_0 为砷初始浓度, mg·L⁻¹; C_1 为反应后上清液中砷浓度, mg·L⁻¹; Q_e 为砷吸附 容量, mg·L⁻¹; V为反应液体积, L; m 为吸附剂质量, g.

1.2.2 溶液 pH 值对吸附砷的影响

称取 0.15 g、100 目的矿物材料(NFM-L 或 NFM-H)于 50 mL 离心管中. 加入 15 mL、240 mg·L⁻¹不同 pH (pH 分别设置为 1、3、5、7、9、11、13)的 As(Ⅲ)溶液. 将离心管密封后, 置于 25 ℃、180 r·min⁻¹ 恒温振荡器中连续振荡 24 h, 实验重复 3 次. 反应结束后, 采用 0.22 μm 滤膜快速过滤悬浮液, 上清液 经原子荧光光谱仪测定溶液中砷浓度, 并根据公式(1)和公式(2)计算砷去除率与吸附容量.

1.2.3 等温吸附实验

称取 0.15 g、100 目的矿物粉末(NFM-L 和 NFM-H)于 50 mL 离心管中,分别加入 15 mL 不同浓度的 As(Ⅲ)溶液(pH 为 7.0).密封离心管,放置于 25 ℃、180 r·min⁻¹ 恒温振荡器中连续振荡 24 h.反应结束后,迅速将悬浮液离心过滤,保留上清液,使用原子荧光光谱仪(AFS,型号为 AFS-8220,北京吉天仪器有限公司)测定其砷含量. As(Ⅲ)浓度分别设置为 10、20、40、80、160、240、400、800 mg·L⁻¹,实验重复 3 次.并采用公式(1)和公式(2)分别计算砷去除率、吸附容量.

实验数据采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型进行拟合, Freundlich 模型描述的是非均匀吸附表 面在非理想条件下的吸附^[14],表达式为:

$$Q_{\rm e} = K_{\rm f} C^{1/n} \tag{3}$$

式中, C 为吸附平衡时溶液中重金属的浓度, $mg \cdot L^{-1}$; $K_f = n$ 是经验常数, 其中 K_f 是与吸附性能相关的参数, n 是反应键能经验常数.

Langmuir 吸附等温模型的假设基础是:吸附位点均匀分布且吸附能力无差异,吸附过程为单分子 层的物理或化学吸附^[15],表达式为:

$$Q_{\rm e} = Q_{\rm m} \times K_{\rm L} \times C / (1 + K_{\rm L} \times C) \tag{4}$$

式中, Q_m为最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L是 Langmuir 常数.

1.2.4 吸附动力学实验

称取 0.15 g、100 目的矿物粉末(NFM-L 或 NFM-H)于 50 mL 离心管中, 然后加入 15 mL、240 mg·L⁻¹ (pH 为 7.0)的 As(Ⅲ)溶液. 将离心管密封放置于 25 ℃、180 r·min⁻¹ 的恒温振荡器中连续振荡不同时间 (10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、16 h 和 24 h), 反应到设定时间后快速离心过滤, 保留上清液, 采用原子荧光光谱仪测定溶液中砷浓度, 实验重复 3 次. 根据公式(1)和(2)计算砷的去除率与吸附容 量. 通过准一级动力学模型和伪二级动力学模型¹¹⁰ 拟合吸附数据. 准一级动力学方程为:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-K_1 t) \right] \tag{5}$$

该方程可以线性化为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{6}$$

伪二级动力学被广泛用于描述吸附剂对 As(Ⅲ)的吸附行为, 它假定吸附容量与吸附剂上的活性 未占据位点的数量呈正比^[17]. 伪二级动力学方程可以表示为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{7}$$

$$h_0 = K_2 \times q_e^2 \tag{8}$$

式中, q_t 为时间 t 时吸附在吸附剂上的 As(III)的量, mg·g⁻¹; K_1 为准一级动力学 As(III)吸附的速率常数, min⁻¹; K_2 为伪二级动力学 As(III)吸附的速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹.

1.2.5 共存离子影响实验

考虑到实际砷污染水体中,往往是多种离子共存的复杂环境.因此,选取了环境中典型的几种离子(Ca²⁺、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻和 CO₃²⁻),考察其对 NFM-L 和 NFM-H 除砷的影响.实验步骤如下:称取 0.15 g、100 目矿物粉末(NFM-L 或 NFM-H)于 50 mL 离心管中,加入 15 mL、20 mg·L⁻¹(pH 7.0)的 As(Ⅲ)溶液,As(Ⅲ)溶液中分别添加 0、25、50、100 mg·L⁻¹的 Ca²⁺、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻和 CO₃²⁻离子.随后,将离心管密封放置于 25 ℃、180 r·min⁻¹恒温振荡器中连续振荡 24 h,实验重复 3 次.反应结束后,采用 0.22 µm 滤膜快速过滤悬浮液,上清液经原子荧光光谱仪测定溶液中的砷浓度,并根据公式(1)和公式(2)计算 砷去除率与吸附容量.

1.2.6 吸附/解吸实验

为了评估材料的吸附性能,采用吸附/解吸实验观察材料的固砷能力.吸附实验:分别称取 0.15 g、100 目的矿物材料(NFM-L或 NFM-H)于 50 mL 离心管中.加入 15 mL、240 mg·L⁻¹(pH 7.0)的 As(Ⅲ) 溶液,砷溶液中含有浓度为 0.01 mol·L⁻¹背景离子 NO₃⁻. 离心管密封后,将其放置于 25 ℃、180 r·min⁻¹ 恒温振荡器中连续振荡 24 h.反应结束后,快速离心、过滤,保留上清液,实验重复 3 次.最后,采用经 原子荧光光谱仪测定吸附液中砷浓度,记为 C₁.

解吸实验:将上述吸附实验固体用饱和 NaCl 溶液清洗两次后,将固体沉淀放置于 50 mL 离心管中. 向离心管中分别加入 15 mL、0.1 mol·L⁻¹ NaOH、0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 或 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液.在 25 ℃,180 r·min⁻¹ 恒温振荡器中振荡解吸 24 h. 解吸结束后,采用 0.22 μm 滤膜快速过滤悬浮液,保留解吸液. 解吸液经原子荧光光谱仪测定溶液中砷浓度,记为 C₂,并根据公式(9)计算砷解吸率:

$$W_1 = C_2 / (C_0 - C_1) \times 100\% \tag{9}$$

式中, W_1 为砷解吸率, %; C_2 为固体上砷解吸后溶液中的砷浓度, mg·L⁻¹.

1.3 样品分析测试方法

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析矿物材料的组成,测试条件为: Cu Ka 辐射,管压 40 kV,管电流 20 mA,扫描速度为 10(°)·min⁻¹,步长 0.02°;采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析材料与砷反应前后 表面官能团的变化;采用扫描电子显微镜(SEM)观察改性前后天然含铁锰矿的表面形貌差异;采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析材料反应前后元素价态变化,测试条件为: Al 靶,真空 2×10⁻⁷ Pa, XPS 图 谱用 Avantage 软件进行多峰拟合分离重叠峰,采用 C1s 作为电荷校正标准;采用比表面积测试仪测试 材料的比表面积;电荷零点采用 Zeta 电位仪测试.采用王水法消解 NFM-L 和 NFM-H 矿物样品,使用 ICP-MS 测定其各类元素含量. 矿物含水率测定采用烘干法.首先,将玻璃器皿清洗干净后放置于鼓风 干燥箱中烘干.烘干后,称其质量, m_1 ;称取一定量的矿物粉末(NFM-L 或 NFM-H)于玻璃器皿中,质量 m_2 ;将玻璃器皿和矿物粉末一起放置于 105 °C 干燥箱中烘干,至质量恒定不变为止.最后,将玻璃器皿 和矿物粉末放置在室温下冷却后称重,质量记为 m_3 ,并根据公式(10)计算矿物粉末含水率 W_2 :

$$W_2 = (m_3 - m_1)/m_2 \times 100\% \tag{10}$$

式中, W₂为含水率, %; m₁为玻璃器皿干重, g; m₂为矿物粉末鲜重, g; m₃为玻璃器皿和矿物粉末的干重, g.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 矿物材料的表征

两种材料的元素含量分析如表 1 所示.结果表明, NFM-L 和 NFM-H 中除含 Fe、Mn 元素外,还含有大量其它元素,特别是 Al、Si 等元素.这是由于在自然条件下,天然含铁锰矿形成条件复杂导致的. NFM-L 中 Fe、Mn 含量分别为 6.45%、45.7%, Mn/Fe 为 7.09. 然而, NFM-H 中 Fe、Mn 含量分别为 1.15%、 32.9%, Mn/Fe 为 28.62. 相比 NFM-L, NFM-H 为高锰含铁锰矿.但是, NFM-L 和 NFM-H 的 pH 区别不 大,均在7左右,分别为7.12和7.54;同时,NFM-L和NFM-H的电荷零点差异也较小,分别为6.60和7.36,且含水率分别为1.92%和0.31%,NFM-L略大.然而,NFM-L(20.14 m²·g⁻¹)的比表面积远大于NFM-H(2.45 m²·g⁻¹),是其8.22倍(表2).

		1			U			
材料 Material	Fe	Mn	Al	Si	Р	Са	Mg	Ni
NFM-L	6.4524	45.6941	7.0730	4.6240	0.6130	0.0560	0.1260	0.0240
NFM-H	1.1455	32.9149	1.6430	4.2500	0.5320	0.3390	0.3420	0.0280
材料 Material	Zn	Cd	Cr	Ti	Na	K	As	Pb
NFM-L	0.0250	0.0000	0.0040	0.0730	0.0030	0.0050	0.0060	0.0160
NFM-H	0.0370	0.0020	0.0070	0.0090	0.0030	0.0010	0.0350	0.0120

表 1供试两种含铁锰矿材料的元素组成表(%) **Table 1** Elemental composition of the two tested iron-manganese-containing minerals(%)

表 2 供证	武两柙谷	i 铁锰矿	「材料日	玓埋化	性质
--------	------	-------	------	-----	----

Tal	ble 2 Physical	Physical and chemical properties of the two tested iron-manganese-containing minerals						
材料		含水率/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	电荷零点				
Material	рн	Moisture content	Specific surface area	Point of zero charge				
NFM-L	7.12	1.92	20.14	6.60				
NFM-H	7.54	0.31	2.45	7.36				

通过对 NFM-L 和 NFM-H 进行 XRD 分析发现, NFM-L 和 NFM-H 均含有软锰矿(19°、28°和 37°), 磁铁矿(19°、36°), 赤铁矿(27°、31°、33°、36°、55°), 褐铁矿(21°、35°), 铁锰复合氧化物(33°—37°、42°), 粒硅锰矿, 正长石和白云母等. 另外, NFM-H 还含有菱锰矿(MnCO₃)和菱铁矿(Ca_{0.1}Mg_{0.33}Fe_{0.57}CO₃)的特征峰吸收峰(图 1a). 由于天然含铁锰矿组成复杂、杂质较多, 虽然判定出其中所含物质种类, 但由于各种物质含量少且元素掺杂, 不能直接进行矿物晶体结构分析. 如图 1b 为 NFM-L 和 NFM-H 的FTIR 图谱, 结果发现 NFM-L 和 NFM-H 图谱峰型区别不大. 650—500 cm⁻¹ 为 Fe—O 的特征吸收峰位置^{1[18]}, Mn—O 键的吸收峰位置出现在 436、517、555、624、642、764 cm^{-1[19-20]}, 表明 NFM-L 和 NFM-H 中存在铁氧化物和锰氧化物物相, 与 XRD 结果一致. 1095—1091 cm⁻¹ 和 1100 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 Si—O—Si 官能团的振动吸收带^[21]; 3600—3000 cm⁻¹ 和 1650—1600 cm⁻¹ 处的特征吸收峰为水的伸缩及弯曲振动吸收带^[22], 宽而大的峰型表明 NFM-L 和 NFM-H 表面含有大量羟基; —CO₃ 基团的伸缩振动峰在 1500—1340 cm⁻¹, 弯曲振动峰出现在 900 —700 cm⁻¹.







2.2 等温吸附曲线

图 2 为 NFM-L 和 NFM-H 除 As(Ⅲ)的等温吸附曲线. 结果表明, NFM-L (24.82 mg·g⁻¹)的 As(Ⅲ) 吸附容量明显优于 NFM-H (18.94 mg·g⁻¹), NFM-L 是 NFM-H 的 1.31 倍, 表明锰含量高的天然含铁锰 矿的 As(Ⅲ)去除能力不一定更强. 虽然 NFM-H 的 Mn/Fe 高于 NFM-L, 但是 NFM-L(6.45%)中实际

Fe含量高于 NFM-H(1.15%). 据报道,铁氧化物对砷具有强的吸附能力[23]. 因此,这可能是由于在 Mn 充足的条件下, Fe 含量高的天然含铁锰矿的 As(Ⅲ)能力可能更强.



图 2 两种含铁锰矿(NFM-L 和 NFM-H)除 As(Ⅲ)的等温吸附曲线

Fig.2 Adsorption isotherms of As(III) for the two tested iron-manganese-containing minerals(NFM-L and NFM-H)

根据 Freundlich 和 Langmuir 模型对 NFM-L 和 NFM-H 的 As(Ⅲ)吸附数据进行拟合发现, NFM-L 和 NFM-H 更符合 Freundlich 模型, R² 大于 0.95; 而对 Langmuir 模型拟合效果较差, 表明天然含铁锰矿 的除 As(Ⅲ)过程不是单纯的单层吸附模型,可能还存在化学吸附过程^[24-25](表 3).这可能是由于天然 含铁锰矿成分复杂,除铁氧化物和锰氧化物具备除 As(Ⅲ)能力外,其他杂质对 As(Ⅲ)仍具有不同程度 的去除性能.

表 3 Freundlich 模型相关拟合参数							
Table 3	Table 3 Freundlich model correlation fitting parameters						
材料							
Material	$K_{ m f}$	1/n	R^2				
NFM-L	0.0061	1.3125	0.9503				
NFM-H	0.0141	1.1217	0.9848				

2.3 吸附动力学

图 3 为 NFM-L 和 NFM-H 在不同反应时间下的 As(Ⅲ)去除率,结果表明,低 Mn/Fe 的 NFM-L 的 砷吸附容量和速率明显优于高 Mn/Fe的 NFM-H. 在反应 0-4 h时, 溶液中砷浓度快速降低, NFM-L 和 NFM-H 对 As(Ⅲ)的去除率分别为 16.10%、12.98%, NFM-L 对 As(Ⅲ)的去除效率明显高于 NFM-H; 当反应时间为 12 h 时, NFM-L 和 NFM-H 对 As(Ⅲ)的去除率依次为 20.18%、12.31%; 而反应 12 h 后体 系基本趋于平衡. NFM-L 的吸附速率明显高于 NFM-H, 这可能是由于锰氧化物将 As(Ⅲ)氧化为 As(V)后,增加了铁氧化物对砷的吸附亲和力,导致铁含量居多的 NFM-L 对砷的吸附性能更优.



图 3 两种含铁锰矿(NFM-L 和 NFM-H)除 As(Ⅲ)的吸附动力学

Fig.3 Adsorption kinetics curves of As(III) for the two tested iron-manganese-containing minerals(NFM-L and NFM-H)

2.4 溶液 pH 值对材料吸附砷的影响

图 4(a)为溶液不同 pH 值对 NFM-L 和 NFM-H 除砷的影响.结果表明,相比 NFM-H,溶液 pH 对 NFM-L 除 As(Ⅲ)的影响较大.当溶液 pH 由 1 增加至 5 时,NFM-L 的 As(Ⅲ)去除率逐渐增加,从 19.55% 增大至 25.25%;当 pH 持续增大时,NFM-L 的砷去除率呈现先减小后增加的趋势.然而,当 pH 在 0—9 之间时,随着溶液 pH 的增加,NFM-H 的 As(Ⅲ)去除率逐渐降低(由 14.53%减少至 12.09%),降低 2.44%;当溶液 pH 为 11 时 As(Ⅲ)去除率最高,为 16.23%.虽然,NFM-L 和 NFM-H 的电荷零点相 近,但是不同 pH 环境下的 As(Ⅲ)去除效应并不完全相似.这可能是由于 NFM-L 和 NFM-H 中杂质不完全相同导致的.





2.5 不同矿物材料粒径的除砷效果

图 4(b)为不同粒径的 NFM-L 和 NFM-H 对 As(Ⅲ)的吸附效果.结果表明,本实验条件下,材料粒 径对 NFM-L 和 NFM-H 的 As(Ⅲ)去除率影响不大.当粒径在 100 目以内时, NFM-L 的 As(Ⅲ)去除率 (17%)相近; 粒径增大至 300 目时,其 As(Ⅲ)去除率仅有略微的增加,由 17% 增大至 20.9%. 然而,粒径 从 20 目增大到 300 目时,对 NFM-H 的 As(Ⅲ)去除率无明显影响, As(Ⅲ)去除率均接近 9% 左右. 2.6 溶液共存离子对材料除砷的影响

图 5 为不同浓度的典型共存离子(Ca²⁺、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻和 CO₃²⁻)对 NFM-L 和 NFM-H 除 As(Ⅲ)的 影响.结果表明, H₂PO₄⁻对 NFM-L 和 NFM-H 除 As(Ⅲ)的影响最大,其次是 CO₃²⁻,而 Ca²⁺和 SO₄²⁻的影 响较小.当 H₂PO₄⁻浓度从 0 增加至 100 mg·L⁻¹时, NFM-L 和 NFM-H 的 As(Ⅲ)去除率依次降低,分别 由 43.4%减少至 23.2%, 14.8%减少至 5.20%;这可能是由于 H₂PO₄⁻和砷为同族元素,且具有相似的四面 体结构,能与砷激烈的竞争 NFM-L 和 NFM-H 表面吸附位点^[18].然而,当 CO₃²⁻浓度从 0 增加至 100 mg·L⁻¹ 时, NFM-L 和 NFM-H 的 As(Ⅲ)去除率也呈现逐渐减少的现象,且分别减少 18.8%(43.4%降低至 24.6%)和 5.75%(14.8%降低至 9.05%);这是因为 CO₃²⁻不仅能竞争矿物表面的吸附位点,而且容易在 矿物表面形成碳酸盐类复合物,从而影响矿物对砷的吸附. Appelo 等^[26]发现, CO₃²⁻能占据水铁矿表面 70%的吸附位点,显著减少了砷在水铁矿表面的吸附.





2.7 材料吸附砷后的解吸实验

研究了 3 种典型解吸剂(NaOH、NaHCO₃ 和 NaCl)对材料 NFM-L 和 NFM-H 吸附砷后的解吸效果 (图 6).结果表明, NaOH 对 NFM-L 和 NFM-H 的解吸效果最好,其次是 NaHCO₃, NaCl 最差.在吸附实 验中, NFM-L 和 NFM-H 对 As(III)的吸附率分别为 48.3%、33.1%.当解吸剂为 NaOH 时, NFM-L 和 NFM-H 的 As(III)解吸率分别为 23.9%、19.1%,即 NFM-L 和 NFM-H 表面分别有 49.5%、57.7% 的砷被 解吸到溶液中,表明 NaOH 对高锰的 NFM-H 解吸效果强于低锰的 NFM-L.这是由于 NaOH 不仅改变 了反应体的 pH 环境,使得 As(III)在溶液中的存在形态发生变化,同时大量的 OH⁻离子能与矿物表面 砷产生竞争效应.因此,最终导致了大量的砷从矿物表面解吸到溶液中.然而,当解吸剂为 NaHCO₃ 时, NFM-L 和 NFM-H 的 As(III)解吸率分别为 11.7%、12.4%,由此可见 NaHCO₃ 解吸能力明显低于 NaOH; 当解吸剂为 NaCl 时,对 NFM-L 和 NFM-H 表面砷物种的解吸效果最差,仅有 5.27% 和 7.75%.





- 2.8 不同铁锰矿对砷的吸附机制分析
- 2.8.1 XRD 和 FTIR 分析

图 7(a)为 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后的 XRD 图谱.结果表明, NFM-L 和 NFM-H 中主 要含有软锰矿(19°、28°和 37°),磁铁矿(19°、36°),赤铁矿(27°、31°、33°、36°、55°),褐铁矿(21°、35°), 铁锰复合氧化物(33°—37°、42°).与 As(Ⅲ)反应后, NFM-L 的 19°、21°、27°、37°处的吸收峰强度明显 增强,但是并无新的吸收峰产生;而 NFM-H 峰型在反应前后,并未发现明显变化.这可能是由于 As(Ⅲ)浓度偏低,与 NFM-L 和 NFM-H 反应后难以在其表面生成结晶强度较高的砷化合物.同时,对 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后进行 FTIR 分析发现,吸附砷后 NFM-L 和 NFM-H 的 FTIR 峰型 并未发生明显变化(图 7(b)).但是,与 As(Ⅲ)反应后,1629 cm⁻¹ (Fe(OH)₃ 中羟基的弯曲振动)特征吸 收峰的峰强明显增大,同时 1383 cm⁻¹ (NO₃⁻和 As—O 伸缩振动)处特征吸收峰的峰强也明显增大.



图 7 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后的 XRD(a)和 FTIR(b)图谱

Fig.7 XRD spectra (a) and FTIR spectra (b) of NFM-L and NFM-H before and after As (III) adsorption

2.8.2 SEM 分析

图 8 为 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后的 SEM. 结果表明, 与 As(Ⅲ)反应前后, NFM-L 和 NFM-H 表面形貌并未发生明显变化, 无新产物生成. 图 8(a)所示, NFM-L 颗粒表面粗糙, 比表面积较大; 但吸附 As(Ⅲ)后单位面积内的固体颗粒数明显增多(图 8(c)). 而 NFM-H 表面光滑、为不规则块状(图 8(b)), 在吸附 As(Ⅲ)后 NFM-H 表面出现更多微小的不规则块状(图 8(d)).

(a) NFM-E (b) NFM-H 5 μm (c) NFM-L +As(III) (d) NFM-H+As(III) 10 μm

图 8 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后的 SEM 图谱 Fig.8 SEM micrographs of NFM-L and NFM-H before and after As (Ⅲ) adsorption

2.8.3 XPS 分析

采用 XPS 分析 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后的 Fe、Mn 和 As 元素价态,如图 9 – 11.图 9 和图 10 为 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应前后的 Fe2p、Mn2p 拟合图谱,结果表明,由于高锰的 NFM-H 中 Fe 含量过低, XPS 无法精准测试,导致 Fe2p 轨道峰型杂乱,不具备分析价值.但是,低锰的 NFM-L 中 Fe 含量占比 6.45%,是 NFM-H 的 5.6倍,Fe2p 峰型完整,无杂峰.如图 9 所示,NFM-L 与 As(Ⅲ)反应后,Fe(Ⅱ)占比由 53.61% 增加至 57.13%,而 Fe(Ⅲ)占比由 44.84% 减少至 42.87%(表 4). 如图 10 可知,NFM-H 中高价锰(Mn(Ⅲ)和 Mn(Ⅳ))含量明显高于低锰的 NFM-L,表明 NFM-H 的 As(Ⅲ)氧化能力强于 NFM-L.同时,NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ)反应后,Mn(Ⅲ)和 Mn(Ⅳ)明显减少, Mn(Ⅱ)显著增加(图 10).其中,Mn(Ⅲ)分别减少 3.34%、4.0%;Mn(Ⅳ)分别减少 3.14%、11.35%;而 Mn(Ⅱ)分别增加 6.48%、15.35%(表 4).这可能是由于高价锰(Mn(Ⅲ)和 Mn(Ⅳ))氧化 As(Ⅲ)为 As(Ⅴ)后,自身将还原为低级锰(Mn(Ⅱ)).



Fig.9 XPS spectra of Fe2p before and after adsorption of As(Ⅲ) by NFM-L

图 11 为 NFM-L 和 NFM-H 与 As(Ⅲ) 反应后 As3d 拟合图谱.结果表明, NFM-L 和 NFM-H 对 As(Ⅲ)存在明显的氧化作用(图 11).当 NFM-L 去除 As(Ⅲ)时, 54.27%的 As(Ⅲ)被氧化为 As(V)(表 4); 而 NFM-H 去除 As(Ⅲ)时, 67.17%的 As(Ⅲ)被氧化为 As(V)(表 4).表明 NFM-H 氧化能力明显优于 NFM-L.







Fig.11 XPS spectra of As3d after adsorption of As(III) by NFM-L and NFM-H

表 4 材料与 As(Ⅲ)反应前后的各元素的 XPS 拟合参数(%) **Table 4** XPS fitting parameters of each element before and after adsorption of As(Ⅲ)(%)

材料 Material	Fe(II)	Fe(Ⅲ)	Mn(]])	Mn(Ⅲ)	Mn(IV)	As(Ⅲ)	As(V)
NFM-L	53.61	44.84	66.94	17.26	15.8	_	_
NFM-H	—	—	52.8	21.37	25.83	—	—
NFM-L+As(III)	57.13	42.87	73.42	13.92	12.66	45.73	54.27
NFM-H+As(Ⅲ)	—		68.15	17.37	14.48	32.83	67.17

3 结论(Conclusion)

(1) 天然含铁锰矿主要含有 Fe、Mn 元素, NFM-L 和 NFM-H 均含有较高浓度的 Mn, 但是 NFM-L 的 Fe 含量是 NFM-H 的 5.61 倍. 由于天然含铁锰矿形成条件复杂, 同时也含有其他杂质, 其主要杂质 为 Si 和 Al 元素;

(2) NFM-L 和 NFM-H 对 As(Ⅲ)的吸附更符合 Freundlich 模型, 且 NFM-L 的 As(Ⅲ)吸附容量明 显高于 NFM-H. 相比 NFM-H, 溶液 pH 值对 NFM-L 去除 As(Ⅲ)的影响更大, 共存离子 H₂PO₄⁻能够明 显抑制 As(Ⅲ)去除效果, 而粒径对两种材料的 As(Ⅲ)去除率影响不大;

(3) XPS 结果表明, NFM-L 和 NFM-H 去除 As(Ⅲ) 后检测到了 As(V)的存在, 且 NFM-H 氧化 As(Ⅲ) 的能力明显优于 NFM-L, 这可能是由于 NFM-H 的锰含量高于 NFM-L 导致的. 由此证明天然含铁锰矿除砷过程中, 由于 NFM-L 和 NFM-H 包含的锰氧化物能将 As(Ⅲ)氧化为 As(V), 从而促进铁氧 化物对砷的去除效果.

参考文献 (References)

- SHARMA V K, SOHN M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation[J]. Environment International, 2009, 35(4): 743-759.
- [2] ZHAO F J, McGRATH S P, MEHARG A A. Arsenic as a food chain contaminant: Mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies[J]. Annual Review of Plant Biology, 2010, 61: 535-559.
- [3] SMITH A H, LOPIPERO P A, BATES M N, et al. Public health. Arsenic epidemiology and drinking water standards[J]. Science, 2002, 296(5576): 2145-2146.
- [4] ALI I, GUPTA V K. Advances in water treatment by adsorption technology[J]. Nature Protocols, 2006, 1(6): 2661-2667.
- [5] 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.
- [6] WEERASUNDARA L, OK Y S, BUNDSCHUH J. Selective removal of arsenic in water: A critical review[J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115668.
- [7] HAO L L, LIU M Z, WANG N N, et al. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents[J]. RSC Advances, 2018, 8(69): 39545-39560.
- [8] LIU Z M, CHEN J T, WU Y C, et al. Synthesis of magnetic orderly mesoporous α-Fe₂O₃ nanocluster derived from MIL-100(Fe) for rapid and efficient arsenic(III, V) removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 343: 304-314.
- [9] CHEN D N, LI D G, XIAO Z J, et al. Removal of lead ions by two FeMn oxide substrate adsorbents[J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145670.
- [10] MA L, CAI D M, TU S X. Arsenite simultaneous sorption and oxidation by natural ferruginous Manganese ores with various ratios of Mn/Fe[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123040.
- [11] CHAKRAVARTY S, DUREJA V, BHATTACHARYYA G, et al. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous Manganese ore[J]. Water Research, 2002, 36(3): 625-632.
- [12] DESCHAMPS E, CIMINELLI V S T, HÖLL W H. Removal of As(Ⅲ) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample[J]. Water Research, 2005, 39(20): 5212-5220.
- [13] LIU B B, ZHANG Y B, LU M M, et al. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous Manganese ores: A review[J]. Minerals Engineering, 2019, 131: 286-303.
- [14] WANG J L, GUO X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method[J]. Chemosphere, 2020, 258: 127279.
- [15] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122383.
- [16] HO Y S, McKAY G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.
- [17] CAI G Y, TIAN Y, LI D K, 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.
- [18] 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(2/3): 820-825.
- [19] ZHENG Q, TU S X, HOU J T, 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.
- [20] HOU J T, LUO J L, SONG S X, et al. The remarkable effect of the coexisting arsenite and arsenate species ratios on arsenic removal by Manganese oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 159-166.
- [21] HAHN A, VOGEL H, ANDÓ S, et al. Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine mineral phases in sediments[J]. Sedimentary Geology, 2018, 375: 27-35.
- [22] BAI Y, TANG X J, SUN L Y, et al. Application of iron-based materials for removal of antimony and arsenic from water: Sorption properties and mechanism insights[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134143.
- [23] 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 & Technology, 2007, 41(13): 4613-4619.
- [24] RAWAT A P, KUMAR V, SINGH P, et al. Kinetic behavior and mechanism of arsenate adsorption by loam and sandy loam soil[J]. Soil and Sediment Contamination: an International Journal, 2022, 31(1): 15-39.
- [25] WANG J B, XU J, XIA J, et al. A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension [J]. Chemical Geology, 2018, 495: 67-75.
- [26] APPELO C A J, van der WEIDEN M J J, TOURNASSAT C, et al. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(14): 3096-3103.