

硅胶负载二氧化锰吸附重金属的研究

石通杉, 江峰, 孙伟

中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0042-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.007

摘要 该文以原位合成法制得 S-MnO₂ 吸附剂, 并采用 XRD、FT-IR、SEM、BET、BJH 等方法进行表征。考察了吸附反应时间、吸附剂用量、水浴温度、反应溶液酸碱度对 S-MnO₂ 吸附重金属离子的影响。结果表明, S-MnO₂ 的吸附效果良好, 去除率近 100%, 尤其是 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 等重金属离子都达到了饮用水标准。As⁵⁺ 在 5 min 内即可达到吸附平衡且 S-MnO₂ 几乎不受溶液酸碱度的影响, 可在大范围 pH (2~10) 条件下使用。该材料成本低、效率高、使用范围广、固液分离快、无二次污染, 在未来的矿山废水处理领域中有着广泛的应用前景。

关键词 矿山废水; 重金属离子; 二氧化锰; 硅胶; 吸附

引言

我国是矿产资源大国, 但由于长期开采, 矿山环境的污染和破坏越来越严重, 而其中矿山废水是矿区环境的主要污染源之一^[1]。据统计, 我国矿山每年因采矿、选矿而排放的废水量达 12~15 亿 t, 占有色金属工业废水总量的 30% 左右^[2]。矿山废水中富含许多重金属离子, 如果未经处理直接排放, 危害巨大, 不仅造成严重的环境污染, 而且是一种巨大的水资源浪费。土壤和水体中一旦受到污染, 特别是重金属的污染、治理和修复是非常困难和复杂的。重金属离子易在食物链中富集, 水中的重金属离子会使鱼类、浮游生物、藻类等中毒而大量死亡, 严重时会造成农作物大面积的死亡, 造成粮食减产, 会对环境和人体健康造成严重危害, 因而一旦进入生态系统后就会不断地在生态环境中积累而难以去除, 造成环境的长期污染^[3]。因此, 矿山废水必须进行深度地净化处理, 提高水源的质量, 如此才能最大限度降低废水对生态环境的污染。

要想使得水资源问题得到有效解决, 需积极研发新的处理技术。从水体中去除重金属的方法有很多, 如氧化还原法、絮凝沉淀法、膜分离法、吸附法、离子

交换法、生物处理法等^[4-6], 而吸附法因具有适应范围广、操作简单、成本低等优点, 成为重金属污染治理的常用方法之一^[7, 8]。目前, 将锰氧化物作为吸附材料用于污染物的处理是研究热点, 在水处理领域应用广泛。纳米材料具有不饱和性, 易与其他原子相结合而稳定下来的特性, 被广泛用于水体环境中重金属离子的去除与固化^[9]。纳米微孔材料特殊表面结构和表面化学特性使其对重金属具有吸附能力, 易于质子化以及脱质子化, 能够为金属离子提供结合位点, 对重金属离子具有明显的吸附作用^[10]。但二氧化锰纳米材料在水溶液中很容易自发团聚而失去吸附能力。因此, 本文选择无毒无害的硅胶作为载体材料, 解决纳米二氧化锰容易团聚的问题。

1 材料与方法

1.1 样品制备

试验所用的重金属盐购自金锦乐化工有限公司, 其他化学试剂均从国药化学试剂有限公司购得, 其中包括硫酸 (H₂SO₄)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH)、硅酸钠 (Na₂SiO₃)、高锰酸钾 (KMnO₄)、硫酸锰一水合物 (MnSO₄·H₂O)。试验所有的溶液均用去离子水配制。

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 国家研发重点计划 (2018YFC1901601; 2019YFC040022; 2018YFC1901602)

作者简介: 孙伟 (1973-), 男, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为矿物加工理论与工艺。

S-MnO₂ 吸附剂是参考 Zeng L^[11] 提出的方法制得,该方法的优点在于能提高硅胶与二氧化锰复合材料的物理性能。先将 100 mL 1 mol/L 的 Na₂SiO₃ 溶液与 300 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液混合搅拌,待搅拌均匀后加入 100 mL 0.4 mol/L 的 KMnO₄ 溶液和 100 mL 0.6 mol/L 的 MnSO₄ · H₂O 溶液,使产生胶凝状的沉淀。产生沉淀过程中的混合物 pH 值控制在 3~10 之间,形成的硅锰复合浆料的最终 pH 值应保持在 6~8 之间,以完成沉淀反应并提供吸附剂接近中性的 pH 值。最后,将凝胶状的复合硅锰浆料连续搅拌 2 h,然后老化 4 h,用过滤或离心的方法清洗、脱水。通过挤压的方法将脱水固体颗粒化到所需的尺寸和形状,在该研究中,选择球形颗粒。最后在 200 ℃~250 ℃ 之间干燥 5 h,制得硅锰比为 1:1 的 S-MnO₂ 吸附剂。

1.2 样品表征

采用 XRD(Parnacre X 射线衍射仪)和 FTIR(Agilent Cary 670 FTIR 红外光谱仪)分析了吸附剂的结构特征,SEM(FEI-Magellan 400L XHR 场发射扫描电子显微镜)观察了吸附剂的形貌特征及通过 BET/BJH 表面分析仪(Quantachrome-NovaWin)测定吸附剂在 77 K 时液氮的吸附等温线,并测定了其比表面积和微孔特性。待测样品溶液用 0.45 μm 膜过滤,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS; SPECTRO Blue II)分析残留的重金属离子含量。所有的待测样品均在采集后 1 d 内进行检测。

1.3 重金属吸附性能测试

取 50 mL 浓度为 40 mg/L 的重金属离子溶液(As⁵⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Sb³⁺等)分别加入容积为 100 mL 的烧杯中,自然 pH 值条件下,再加入一定量 S-MnO₂ 吸附剂,室温下于水浴磁力搅拌器搅拌混合,转速设定为 150 r/min,搅拌一定时间后取出,过滤。样品用 0.45 μm 微孔滤膜去除 S-MnO₂,得到的滤液用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测金属浓度。金属的去除率采用(1)式计算:

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \tag{1}$$

式中,E 为去除率,C₀ 和 C_e 分别为金属离子的初始浓度和平衡浓度,单位为 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 S-MnO₂ 结构特征

图 1 为 S-MnO₂ 吸附剂的 XRD 图谱。从 XRD 谱图中可以看出,该吸附剂在 15°~30°处有一个馒头

峰,在其他位置没有发现明显的结晶峰,这说明 S-MnO₂ 是非晶态的,即 MnO₂ 在硅胶上的形成是以非晶体结构形式存在的,这是因为硅酸盐的存在阻止了它们的晶体生长^[12]。众所周知,硅胶是一种非晶态材料,MnO₂ 的存在并没有改变硅胶本身的性能,所以该吸附剂可以应用于硅胶应用的各个领域。从吸附剂的角度来看,不需要 MnO₂ 的结晶形式,因为晶体的表面积远小于其非晶态或低结晶形式^[11]。

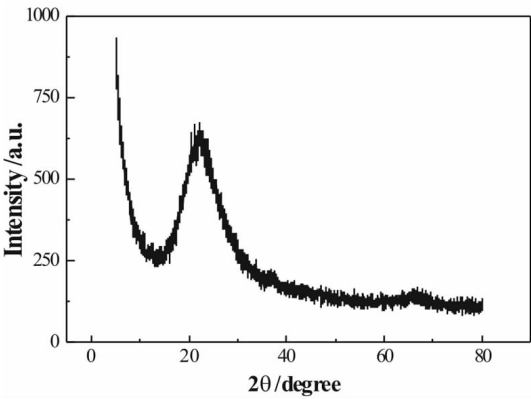


图 1 S-MnO₂ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of S-MnO₂

FT-IR 光谱有助于了解硅胶与二氧化锰复合材料的形成。图 2 显示了 S-MnO₂ 吸附剂的光谱,在 450~4 000 cm⁻¹ 波数范围内进行了样品结构的红外光谱研究。结果表明,在该吸附剂的低频区(约 500 cm⁻¹)观察到一个宽频带,这应归因于 Mn-O 和 Mn-O-Mn 的振动^[13]。约 1 600 cm⁻¹ 处微弱的吸收峰属于 H-O-H 弯曲振动^[14]。此外,在 1 000 cm⁻¹ 左右处的频带属于 Si-O-Si 非对称拉伸振动,在 790.84 cm⁻¹ 处有个尖锐的频带为 Si-O-Si 对称拉伸和弯曲振动^[15]。基于以上分析,进一步证实了二氧化锰成功被硅胶负载。

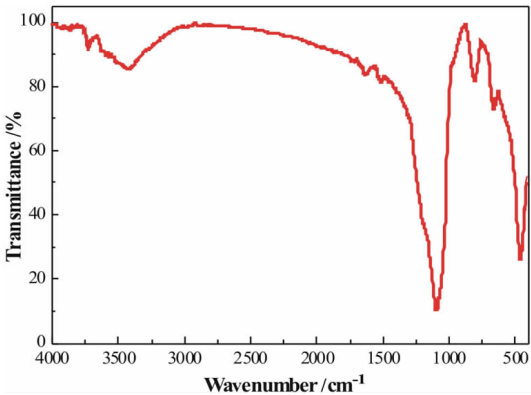


图 2 S-MnO₂ 的 FT-IR 光谱图
Fig. 2 FT-IR image of S-MnO₂

2.2 S-MnO₂ 形貌与孔隙特征

采用扫描电镜分析对 S-MnO₂ 吸附剂作了形貌观察。结果如图3所示,制备所得的产物为球形颗粒,

粒径约 150~250 μm。与 FT-IR 分析结果相符,从图中可以看见二氧化锰均匀分布在硅胶表面。吸附剂表面略微粗糙,同时球形颗粒具有较大的比表面积,这有利于二氧化锰对重金属离子的吸附。

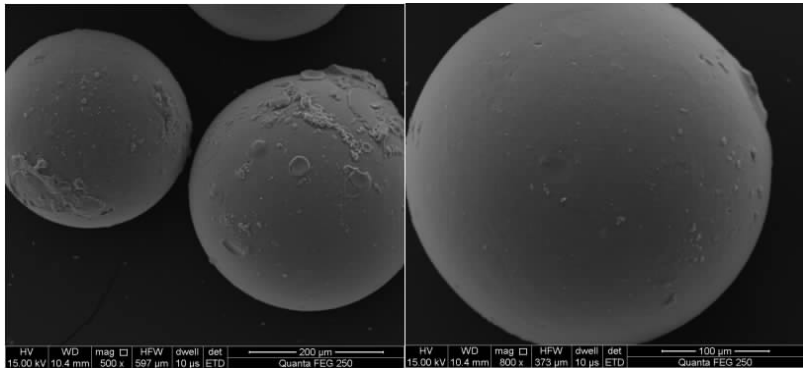


图3 S-MnO₂ 的 SEM 图片
Fig. 3 SEM picture of S-MnO₂

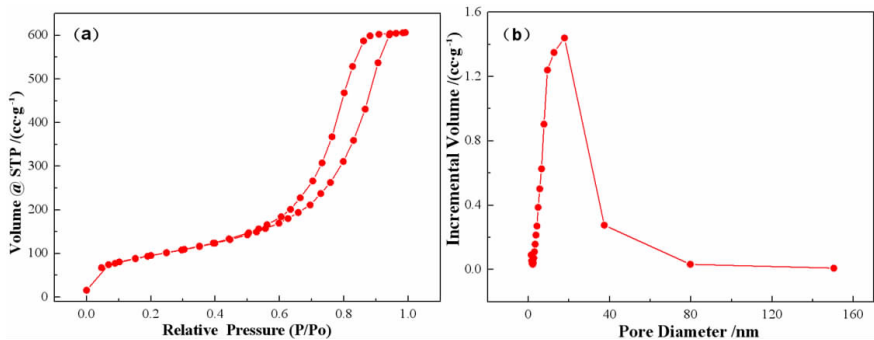


图4 S-MnO₂ 的等温吸附脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)
Fig. 4 Isotherm adsorption-desorption curve (a) and pore size distribution curve (b) of S-MnO₂

图4为S-MnO₂的N₂吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线。图3(a)说明了S-MnO₂等温线属于H₂型滞后环的IV型等温线^[11],这表明其具有介孔结构,图4(b)的孔径分布曲线进一步证实了这一点。S-MnO₂的比表面积(BET)为334.6 m²/g,比其他类型二氧化锰吸附材料的比表面积要大许多^[16, 17],对比结

果如表1所示。比表面积的增大使得二氧化锰对重金属离子的接触位点增多,增大了其吸附性能,这与SEM分析结果相一致。

2.3 重金属吸附性能

为初步探究S-MnO₂对重金属的吸附效果,取50 mL浓度为40 mg/L的重金属离子溶液(As⁵⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Sb³⁺等)分别加入容积为100 mL的烧杯中,自然pH值及室温条件下,再加入5 g S-MnO₂吸附剂。在磁力搅拌作用下,混合物被搅拌5 min后取出吸附后样品过滤、检测。表2为ICP测试结果。从表2中可见,S-MnO₂对大部分常见重金属As⁵⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺都具很强的吸附能力,几乎能达到饮用水的标准,而对Ni²⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Sb³⁺等离子有较好的吸附效果。

表1 不同类型MnO₂吸附材料比表面积的比较
Table 1 Comparison of specific surface areas of different types of MnO₂ adsorption materials

Adsorbents	Specific surface area (m ² /g)
S-MnO ₂	334.6
MnO ₂ /CNT	102.92
MnO ₂	117
FMBO	261

表 2 S - MnO₂ 对重金属的吸附效果

Table 2 Adsorption capacity of S - MnO₂ on heavy metals

Heavy metal ions	As ⁵⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Sb ³⁺
Removal efficiency / %	97.75	100.00	99.99	98.33	96.63	99.45	98.95	95.60
Adsorption minimum / (mg · L ⁻¹)	0.04	0	0	0.01	0.2	0.2	0.3	0.1
Limit of drinking water standard / (mg · L ⁻¹)	0.01	1	0.01	1	0.02	0.005	0.005	0.01

为进一步探究不同试验条件下(包括反应时间、吸附剂用量、溶液温度及 pH 值),S - MnO₂ 吸附剂对重金属离子的吸附效果,本研究选择普遍存在、毒性较大的 As⁵⁺ [18] 做了时间、用量、温度及 pH 值条件试验。所有条件试验中所用的砷溶液均为 50 mL 的 40 mg/L As⁵⁺ 溶液。

2.3.1 时间、用量对吸附效果的影响

图 5 为 S - MnO₂ 在不同吸附时间、吸附剂用量条件下对 As⁵⁺ 的吸附曲线图。

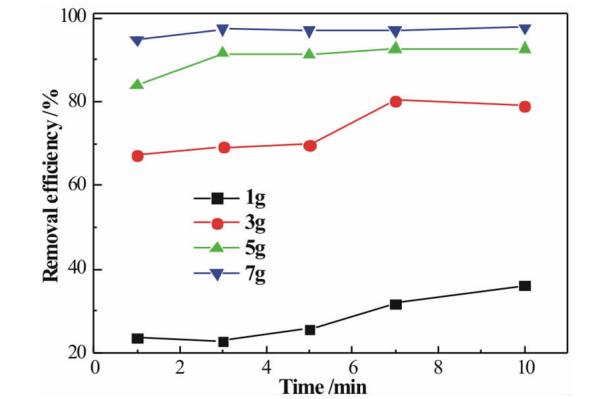


图 5 时间、用量对 S - MnO₂ 吸附 As⁵⁺ 的影响
Fig. 5 Effects of time and dosage on adsorption of As⁵⁺ by S - MnO₂

从图 5 可以看出,As⁵⁺ 的去除率是随着反应时间的延长而上升的。同一反应时间段下,当吸附剂用量为 1 g 时,As⁵⁺ 的去除率最高都不足 50%。随着吸附剂用量的增加,去除率大幅度提高,当用量超过 5 g 时,As⁵⁺ 的去除率达到了 95% 以上,并且吸附速率在吸附前 4 min 很快,5 min 后就达到了平衡,相比其他二氧化锰类型吸附材料更加快速 [19, 20]。迅速的吸附过程可大幅降低吸附工艺耗时,这对吸附剂在实际工程中的应用非常有利 [21]。因此,所有后续吸附试验均采用 5 min 的反应时间和 5 g 的吸附剂用量。

2.3.2 温度对吸附效果的影响

图 6 给出了 S - MnO₂ 在不同环境温度下(25 ~ 65

℃)对 As⁵⁺ 的吸附效率。由图得知随着温度的增加,As⁵⁺ 的去除率几乎保持不变,都维持在 92% 以上,说明温度对 S - MnO₂ 的吸附性能影响不大。

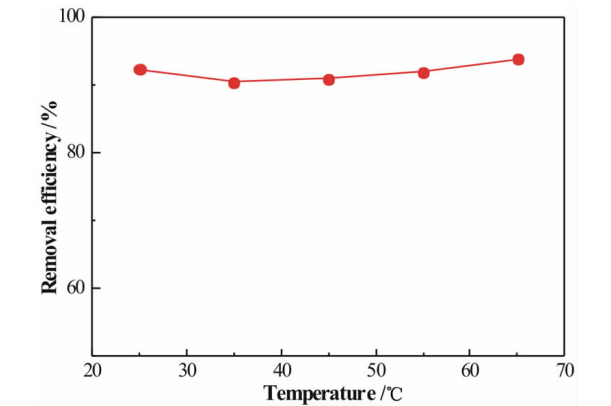


图 6 温度对 S - MnO₂ 吸附 As⁵⁺ 的影响
Fig. 6 Effect of temperature on adsorption of As⁵⁺ by S - MnO₂

2.3.3 pH 值对吸附效果的影响

根据以上所得试验结论,pH 值条件试验设定在室温下进行。将 5 g 吸附剂加入 50 mL 质量浓度为 40 mg/L 的 As⁵⁺ 模拟废水中,分别改变溶液的 pH 值(2 ~ 10),强磁搅拌 5 min 后测定 As⁵⁺ 的剩余浓度,得到不同溶液 pH 值对吸附剂去除 As⁵⁺ 的影响,结果见图 7。

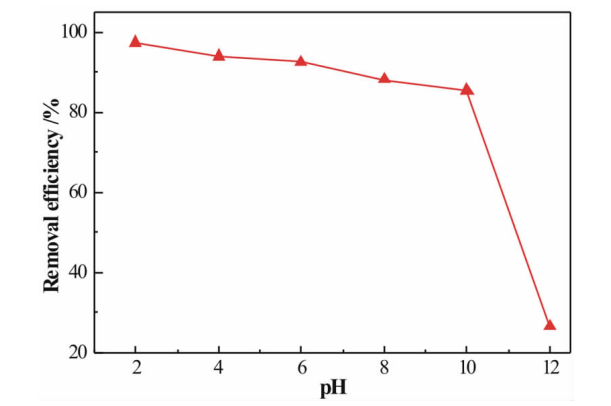


图 7 pH 对 S - MnO₂ 吸附 As⁵⁺ 的影响
Fig. 7 Effect of pH on adsorptions of As⁵⁺ by S - MnO₂

从图 7 可看出, $S - MnO_2$ 对 As^{5+} 的在不同 pH 值条件下的吸附效果不同, 当 pH 值为 2 时, As^{5+} 的去除率最高, 为 97.75%, 而随着溶液 pH 值的增大, As^{5+} 的去除率缓慢下降。在大多数 pH 值条件下, As^{5+} 主要以酸根离子形式存在, pH 值为 2 ~ 10 时, As^{5+} 以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 形式存在^[22]。二氧化锰的零点电荷 pH_{pzc} 为 4.8^[16], 当 pH 值低于 4.8 时, $S - MnO_2$ 表面带正电荷, 此后带负电荷。因此, 在中性—碱性反应体系中, OH^- 含量较多, 产生的负电荷与酸性自由基离子的电学性质相一致, 从而导致 $S - MnO_2$ 吸附位点的竞争和静电排斥的形成, 这使得 $S - MnO_2$ 对砷酸根离子的吸附减弱。

3 结论

二氧化锰通过原位合成法与硅胶合成 $S - MnO_2$ 吸附剂, 探究了 $S - MnO_2$ 吸附剂对几种常见重金属的去除效果及研究了不同吸附条件下, $S - MnO_2$ 对 As^{5+} 的吸附。结果表明, $S - MnO_2$ 是一种低成本、高效、无二次污染、容易实现固液分离的吸附剂, 对砷、铜、铅、锌等重金属离子的高吸附能力使其成为一种潜在的吸附剂, 在矿山废水处理领域中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 严群, 黄俊文, 唐美香, 等. 矿山废水的危害及治理技术研究进展[J]. 金属矿山, 2010(8): 183 - 186.
- [2] 徐师, 张大超, 吴梦, 等. 硫酸盐还原菌在处理酸性矿山废水中的应用[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 92 - 97.
- [3] 白润才, 李彬, 李三川, 刘光伟. 矿山酸性废水处理技术现状及进展[J]. 长江科学院院报, 2015, 32(2): 14 - 19.
- [4] Seval Kutlu Akal Solmaz, Gökhan Ekrem üstün, Aşkın Birgül, et al. Treatability studies with chemical precipitation and ion exchange for an organized industrial district (OID) effluent in Bursa, Turkey[J]. Desalination, 2007, 217(1 - 3): 301 - 312.
- [5] 杨瑞香. 水体重金属污染源及治理技术研究进展[J]. 资源节约与环保, 2016(4): 66.
- [6] 陈玉洁, 韩凤兰, 罗钊. 镁渣固化/稳定污酸渣中重金属铜和镉[J]. 无机盐工业, 2015, 47(7): 48 - 51.
- [7] 张超智, 张骁, 孙晓飞, 等. 分子筛去除水体中重金属离子的应用进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(8): 22 - 24.
- [8] Xiaoliu Huangfu, Chengxue Ma, Jun Ma, et al. Significantly improving trace thallium removal from surface waters during coagulation enhanced by nanosized manganese dioxide[J]. Chemosphere, 2017, 168: 264 - 271.
- [9] 黄一帆, 于志红, 廉菲, 等. 纳米二氧化锰对水中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(4): 350 - 356.
- [10] 刘云. 多壁碳纳米管/铁氧化物复合材料的制备和应用研究[D]. 开封: 河南大学, 2011.
- [11] Le Zeng. A method for preparing silica - containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal [J]. Water Research, 2003, 37(18): 4351 - 4368.
- [12] Zhang Yanqing, Li Meng, Zhang Qian. Silicon - modified ferric hydroxide for catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 54(10): 2902 - 2908.
- [13] Yang B, Gong Q, Zhao L, et al. Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO_2 coated carbon nanotubes by using ETAAS[J]. Desalination, 2011, 278(1 - 3): 65 - 69.
- [14] Al - Nidawi, Ali J A, Matori K A, et al. Effect of MnO_2 , doped on physical, structure and optical properties of zinc silicate glasses from waste rice husk ash[J]. Results in Physics, 2017, 7: 955 - 961.
- [15] Dessai R R, Desa J A E, Sen D, et al. Effects of pressure and temperature on pore structure of ceramic synthesized from rice husk; A small angle neutron scattering investigation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 564(26): 125 - 129.
- [16] Wei X U, Lan H, Wang H, et al. Comparing the adsorption behaviors of Cd, Cu and Pb from water onto Fe - Mn binary oxide, MnO_2 and $FeOOH$ [J]. Frontiers of Environmental Science & Eng, 2015, 9(3): 385 - 393.
- [17] 曾超, 俞亭超, 王晓卉, 等. 二氧化锰改性多壁碳纳米管吸附水中 $Sb(III)$ [J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(11): 1951 - 1957, 1964.
- [18] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion - exchange method[J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 91 - 106.
- [19] Escudero C, Núria Fiol, Villaescusa I, et al. Arsenic removal by a waste metal (hydr) oxide entrapped into calcium alginate beads[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2 - 3): 533 - 541.
- [20] Véronique Lenoble, Laclautre C, Serpaud B, et al. As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO_2 - loaded polystyrene resin[J]. Science of the Total Environment, 2004, 326(1 - 3): 197 - 207.
- [21] 宋嘉慧, 皇甫小留, 何强, 等. $\delta - MnO_2$ 对重金属 $Ti(II)$ 的吸附效能及影响因素[J]. 中国给水排水, 2019(9): 53 - 57.
- [22] Virender K. Sharma, Mary Sohn. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations and remediation[J]. Environment International, 2009, 35(4): 743 - 759.

Adsorption of Heavy Metals on Silica Gel Loaded with Manganese Dioxide

SHI Tongshan, JIANG Feng, SUN Wei

College of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: S – MnO₂ adsorbent was synthesized by in – situ method and characterized by XRD, FT – IR, SEM, and BET/BJH. The effects of reaction time, amount of adsorbent, temperature and pH of solution on the adsorption performance of S – MnO₂ were investigated. The results showed that S – MnO₂ with excellent adsorption capacity, the removal efficiency was close to 100% , especially Cu²⁺ , Pb²⁺ , Zn²⁺ , etc, which reached the drinking water standard. It could reach the adsorption equilibrium within 5min for the adsorption of As⁵⁺ , and S – MnO₂ was hardly affected by the pH of the solution, which could be used in a wide range of pH (2—10). The material has low cost, high efficiency, widely apply, easy to solid – liquid separation and no secondary pollution. S – MnO₂ could be used as a promising adsorbent for the treatment of mine wastewater in the future.

Key words: mine wastewater; heavy metal ions; manganese dioxide; silica gel; adsorption

引用格式:石通杉,江峰,孙伟. 硅胶负载二氧化锰吸附重金属的研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):42–47.
Shi TS, Jiang F and Sun W. Adsorption of heavy metals on silica gel loaded with manganese dioxide[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 42–47.