

δ -MnO₂对重金属 Tl(I)的吸附效能及影响因素

宋嘉慧¹, 皇甫小留¹, 何强¹, 马军², 蒋绍阶¹, 徐仰辉¹,
黄瑞星¹, 王雅安²

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;
2. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 研究了 δ -MnO₂ 对水体中 Tl(I) 的吸附去除效能, 并探讨了水环境条件对 δ -MnO₂ 吸附 Tl(I) 的影响规律。结果表明, δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附效果良好, 在 5 min 内即可达到吸附平衡, 吸附容量高达 581 mg/g, 且吸附等温曲线符合 Langmuir 模型; δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附过程符合三层表面络合模型。提高水体的 pH 值有利于 δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附去除; 水体中竞争性阳离子的存在不利于 δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附去除, 且二价阳离子的影响大于一价阳离子; 天然有机物富里酸和腐殖酸对 δ -MnO₂ 吸附 Tl(I) 有轻微抑制作用。

关键词: δ -MnO₂; 铊; 吸附; 表面络合模型; 影响因素

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)09-0053-05

Adsorption of Tl(I) on δ -MnO₂ and Its Influencing Factors

SONG Jia-hui¹, HUANGFU Xiao-liu¹, HE Qiang¹, MA Jun², JIANG Shao-jie¹,
XU Yang-hui¹, HUANG Rui-xing¹, WANG Ya-an²

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The adsorption efficiency of Tl(I) on δ -MnO₂ was investigated, and the influence of water environmental conditions on adsorption was explored. The results showed that δ -MnO₂ had good adsorption effect on Tl(I). The adsorption equilibrium was reached within 5 minutes, and the adsorption capacity was up to 581 mg/g which conformed to the Langmuir model. In addition, the adsorption process complied with the three-layer surface complexation models. Increasing pH of the solution was conducive to the adsorption of Tl(I) on δ -MnO₂. However, the existence of competitive cation was adverse to adsorption effect, and the influence of bivalent cation was greater than that of univalent cation. In addition, natural organic matter like fulvic acid and humic acid had a slight inhibitory effect on the adsorption of Tl(I) on δ -MnO₂ surface.

Key words: δ -MnO₂; thallium; adsorption; surface complexation model; influencing factor

Tl 是一种人体非必需元素,且毒性巨大,对成人的最小致死剂量为 12 mg/kg 体质量,如何去除水体中的痕量 Tl 成为一项亟待解决的问题^[1]。吸附被认为是一种行之有效的重金属去除方法^[1-2],而锰氧化物凭借其低等电点(<2)、巨大的比表面积以及表面大量的负电羟基官能团,成为一种对重金属离子具有良好吸附活性的优势吸附剂。笔者通过建立表面络合模型,研究了 Tl(I) 在 δ -MnO₂ 表面的吸附行为,并考察了水环境条件对吸附效能的影响,旨在为水体中痕量 Tl 的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

试验所用试剂均使用超纯水(Milli-Q)直接配制。高锰酸钾(AR)购于天津市化学试剂厂,硫代硫酸钠(AR)、氢氧化钠(AR)、碳酸氢钠(AR)、硝酸钙(AR)、盐酸(GR)、硼酸钠(AR)、盐酸羟胺(AR)、硝酸钠(AR)、氯化钙(AR)、氯化锰(AR)、无水乙酸钠(AR)、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS, AR)均购于上海国药集团,硝酸(MOS)购于风船化学试剂公司,冰醋酸(HP)购于 Dikma 公司,氯化铊(GR)、吗啉乙磺酸(MES, GR)、3-(N-吗啉)丙磺酸(MOPS, GR)购于美国 Sigma-Aldridge 公司,富里酸、腐殖酸来源于国际腐殖质协会。

1.2 δ -MnO₂ 的制备

δ -MnO₂ 由 MnCl₂ 在碱性条件下还原 KMnO₄ 制得^[3]。将 17.811 g 的 MnCl₂ · 4H₂O 溶于 200 mL 的超纯水中,将此溶液缓慢滴入溶有 9.49 g KMnO₄ 和 4.8 g NaOH 的 500 mL 超纯水中。以 4 000 r/min 的速度离心 3 次、每次 5 min,到体积为 200 mL 左右时,放入透析袋中扎紧,并置于 5 L 超纯水中透析多次、每次 24 h,直到测出的电导率为 0.20 μ S/cm。由马尔文激光粒度仪测得 δ -MnO₂ 的平均粒径为 858.4 nm, ζ 电位为 -57.7 mV,其 pH 值为 4.18。

1.3 吸附试验方法

通过聚乙烯杯罐试验来研究 δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附效果。在含有 Tl(I)、竞争性阳离子以及腐殖酸、富里酸的聚乙烯瓶中加入一定量的 δ -MnO₂ 溶液,使得总体积为 40 mL。用 2 mmol/L 的盐酸调节 pH 值 = 2,其余试验 pH 值分别由乙酸缓冲溶液(pH 值 = 4.5)、MES 缓冲溶液(pH 值 = 6.0)、MOPS 缓冲溶液(pH 值 = 7.0)、硼酸盐缓冲溶液(pH 值 =

8.5 或 10.0)提供。在 25 $^{\circ}$ C 的恒温水浴条件下,用磁力转子持续搅拌,反应后的混合液用水系醋酸纤维滤头(0.45 μ m)过滤,并加硝酸固定,加入超纯水控制金属离子浓度在 0 ~ 100 μ g/L 范围内,采用电感耦合等离子体质谱联用仪(ICP-MS)检测滤液中铊和锰的浓度。为避免多原子互相干扰和多同量异位素的重叠效应,选取同位素最大丰度值进行测定。

1.4 分析方法

Tl、Mn 浓度采用 ICP-MS 测定,采用同心旋流雾化器,采样锥孔径为 1 mm,采样深度为 7 mm,截取锥孔径为 0.7 mm。其他主要参数如下:雾化气流速为 0.92 L/min,雾化室内温度为 30 $^{\circ}$ C,等离子体流速为 17 L/min,射频功率为 1 000 W,质谱真空度为 7×10^{-7} Pa,辅助气流速为 1.2 L/min,样品的提升速率为 0.5 mL/min。每次读数为 20 次数据采集的累积强度,每个样品读数 3 次,结果取平均值。

测定时,由于金属氧化物可能进入雾化器使其堵塞,因此若无特别说明,均在反应结束后取 4 mL 样品,用 0.45 μ m 水系醋酸纤维滤头过滤,为防止可能泄漏的 MnO₂ 影响试验结果,还应加入少量盐酸羟胺溶液使其还原,并将 1% MOS 级浓硝酸加入滤后液使 pH 值 <2 ,以便对铊、锰进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附

2.1.1 Tl(I) 在 δ -MnO₂ 表面的吸附动力学

在 pH 值为 7.0、Tl(I) 初始浓度为 25 mg/L、 δ -MnO₂ 浓度为 500 μ mol/L 的条件下, δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附效果如图 1 所示。

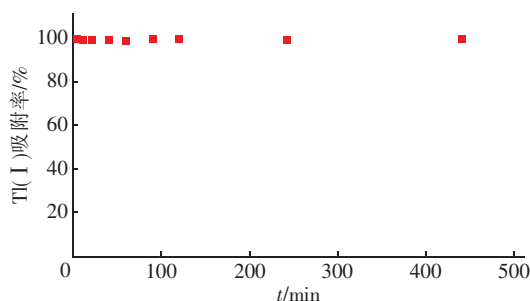


图1 δ -MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附效果

Fig. 1 Adsorption of Tl(I) by δ -MnO₂

由图 1 可以看出,在中性条件下,Tl(I) 在 δ -MnO₂ 表面的吸附是一个非常快速的过程,达到最大吸附量只需要 5 min,去除率接近 100%,说明 δ -MnO₂ 是一种有效的铊吸附剂。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。

2.1.2 吸附等温线

在 pH 值 = 7.0、δ-MnO₂ 浓度为 500 μmol/L、吸附时间为 3 h 的条件下,δ-MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附等温线如图 2 所示。可知,随着 Tl(I) 浓度的增加,Tl(I) 在 δ-MnO₂ 表面的吸附量也增加。采用 Langmuir 和 Freundlich 这两个经典的吸附模型进行拟合,由图 2 可以看出,这两个模型都能较好地拟合试验结果,但 Langmuir 模型的拟合度 ($R^2 = 0.998$) 要优于 Freundlich 模型 ($R^2 = 0.8124$)。Langmuir 模型拟合得到 δ-MnO₂ 对 Tl(I) 的饱和吸附量为 581 mg/g,再次证明 δ-MnO₂ 对于 Tl(I) 是一种优良的吸附剂。与 δ-MnO₂ 相比,非晶态水合二氧化锰对 Tl(I) 的吸附量较小,为 354 mg/g^[4],可能是由于制备水合二氧化锰时的干燥过程使得表面的活性位减少,从而降低了其吸附能力。在课题组前期的研究中发现,纳米 MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附容量更大,为 672 mg/g^[5],这可能因为纳米 MnO₂ 的粒径更小,比表面积更大,从而具有更多的活性吸附位。

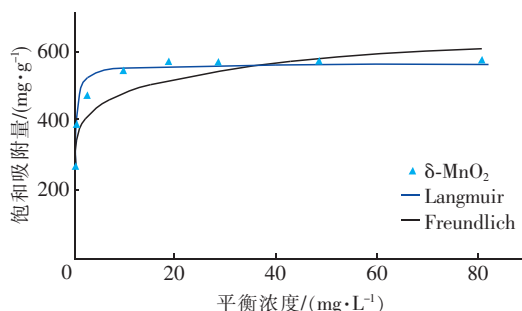


图 2 Tl(I) 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Tl(I)

2.2 δ-MnO₂ 吸附 Tl(I) 的影响因素

2.2.1 pH 值的影响

在 δ-MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附体系中,一方面,溶液 pH 值能改变 δ-MnO₂ 的氧化性及其表面电荷;另一方面,溶液 pH 值会改变 Tl(I) 离子的形态,进而影响 δ-MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附效果。在 δ-MnO₂ 浓度为 500 μmol/L、Tl(I) 初始浓度为 25 mg/L 的条件下,考察不同 pH 值对 δ-MnO₂ 吸附 Tl(I) 的影响,同时采用 MINEQ 软件中的三层表面络合模型拟合试验结果,如图 3 所示。可知,溶液 pH 值的升高有利于 δ-MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附。当 pH 值达到 8 时,吸附率已超过 90%,继续升高 pH 值,吸附率增

加不明显,当 pH 值 > 10 时,吸附率接近 100%。另外,在碱性条件下,三层表面络合模型对试验数据的拟合较好,而在酸性条件下拟合值略高于试验结果。

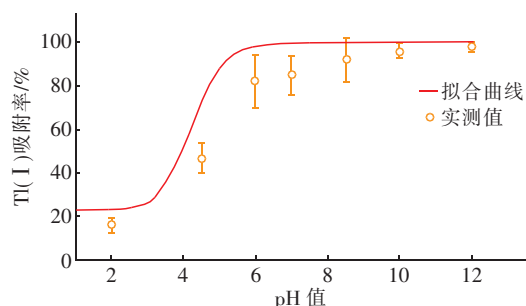


图 3 pH 值对 δ-MnO₂ 吸附 Tl(I) 的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of Tl(I) by δ-MnO₂

为了进一步探讨 Tl(I) 被 δ-MnO₂ 吸附去除的内在机制,试验还检测了吸附过程中锰浓度的变化情况,结果如图 4 所示。

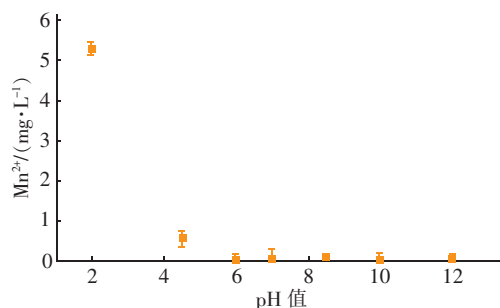
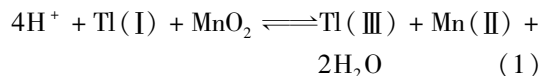


图 4 pH 值对锰溶出的影响

Fig. 4 Effect of pH on dissolved Mn²⁺ concentration

鉴于 MnO₂ 较强的氧化性,MnO₂ 与 Tl(I) 在水溶液中可能会发生如下氧化还原反应:



从图 4 可以看出,当 pH 值 = 2 时,Mn²⁺ 溶出较多;当 pH 值为 2~4 时,随着 pH 值的上升,溶出锰浓度急剧下降;当 pH 值 ≥ 6 时,几乎无溶出锰。在强酸性条件下,δ-MnO₂ 的氧化性较强,因此溶液中会有少量溶出锰检出(为锰投加量的 10% 左右)。这个氧化还原过程,一方面生成了大量竞争性 Mn²⁺ 占据活性位,另一方面,酸性条件下质子浓度大幅度升高也会占据大量活性位,因而降低了 Tl(I) 的吸附效率。因此,中性和碱性环境更有利于 δ-MnO₂ 对 Tl(I) 的吸附去除。

2.2.2 阳离子的影响

Na⁺ 和 Ca²⁺ 是天然水体中常见的阳离子,它们

可能会对 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附去除铊产生影响。为此,在 $\delta\text{-MnO}_2$ 浓度为 $500\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、 Tl(I) 初始浓度为 25 mg/L 的条件下,分别向体系中添加不同浓度的 Na^+ (10 、 100 mmol/L)和 Ca^{2+} (1 、 10 mmol/L),检测 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Tl(I) 的去除效果以及溶出锰浓度,结果如图5所示。

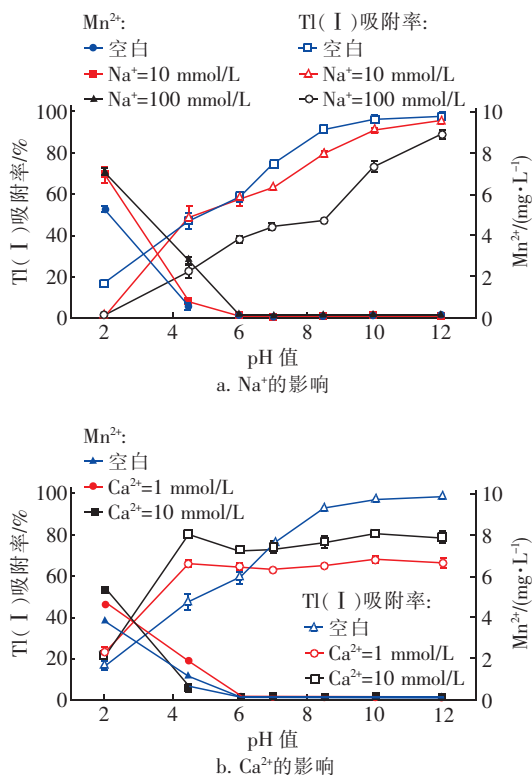


图5 Na^+ 和 Ca^{2+} 对 Tl(I) 吸附率及溶出锰浓度的影响
Fig. 5 Effect of Na^+ and Ca^{2+} on removal rate of Tl(I) and dissolved Mn^{2+} concentration

如图5(a)所示, Na^+ 的存在不利于 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Tl(I) 的吸附,且 Na^+ 浓度越大,越不利于 Tl(I) 的吸附去除,其原因可能是 Na^+ 削弱了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的静电吸附作用。从图5(a)还可以看出,在酸性环境下, Na^+ 的存在会增加锰的溶出,且 Na^+ 浓度越大,锰溶出越明显,这可能是由于 Na^+ 竞争吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面所致。但 pH 值 >6 之后,无锰溶出现象,说明在碱性条件下几乎没有 Tl(I) 被氧化。

由图5(b)可知,相比于 Na^+ , Ca^{2+} 对 Tl(I) 吸附率的影响更加显著。在中、碱性条件下,仅 1 mmol/L 的 Ca^{2+} 就能极大地降低 Tl(I) 吸附率,说明二价阳离子比一价阳离子的吸附竞争能力更强。值得注意的是,在 pH 值为 2 、 4 、 5 、 6 时, Ca^{2+} 的投加反而增加了 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Tl(I) 的吸附率,这可能是

因为 Ca^{2+} 的吸附架桥作用增强了 $\delta\text{-MnO}_2$ 的凝聚,从而可以卷扫网捕去除更多的 Tl(I) 。相应地,当 pH 值为 2 、 4 、 5 时,锰的溶出量也减少,可能是因为 Mn^{2+} 也被一并卷扫网捕去除了。当 pH 值 >6 时, $\delta\text{-MnO}_2$ 的活性位较多,相比于吸附架桥作用而言, Ca^{2+} 的吸附竞争占主要因素,因此总体上降低了 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Tl(I) 的吸附率。

2.2.3 腐殖质的影响

腐殖质也是天然水体中常见的可能会对重金属去除产生影响的一类物质,其中以富里酸和腐殖酸最具代表性。为此,在 $\delta\text{-MnO}_2$ 浓度为 $500\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、 Tl(I) 初始浓度为 25 mg/L 的条件下,从 Tl(I) 吸附率和 Mn^{2+} 溶出量两方面考察了腐殖质对 $\delta\text{-MnO}_2$ 去除 Tl(I) 的影响,结果如图6所示。

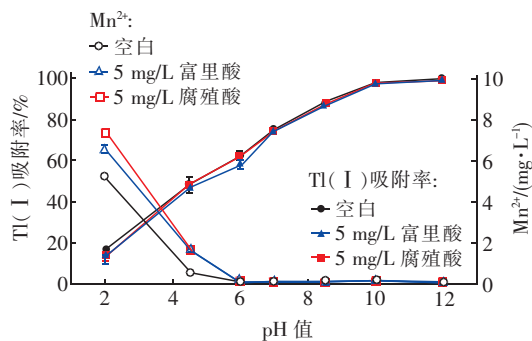


图6 天然有机物对 Tl(I) 吸附率及溶出锰的影响
Fig. 6 Effect of nature organics on removal rate of Tl(I) and dissolved Mn^{2+} concentration

从图6可以看出,当富里酸和腐殖酸存在时, $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Tl(I) 的吸附率均略有降低,这与课题组前期对纳米 MnO_2 的研究结果一致^[5],可能是由于腐殖质吸附在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面所致。另外,在低 pH 值条件下,腐殖质的存在增加了锰的溶出量,原因可能是富里酸和腐殖酸含有一 COOH 、一 OH 等络合性官能团,这些络合性官能团能够将锰络合从而使其更容易溶解在溶液中。已有研究指出,天然有机物能还原溶解性锰氧化物^[6],因此也有可能是 $\delta\text{-MnO}_2$ 被腐殖质氧化使得锰的溶出量增加。在高 pH 值条件下,即使腐殖质存在的情况下依然几乎没有锰溶出,说明 $\delta\text{-MnO}_2$ 在碱性条件下氧化能力很弱,在试验时间范围内所产生的 Mn^{2+} 量很小。

3 结论

① $\delta\text{-MnO}_2$ 能在 5 min 内达到对 Tl(I) 的吸附平衡,而且 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Tl(I) 的吸附容量可以达

到581 mg/g,无论从吸附动力学还是从吸附容量来看,δ-MnO₂都是有效的Tl(I)吸附剂,能够应用于实际水处理中。δ-MnO₂对Tl(I)的吸附过程符合三层表面络合模型。

② 提高水体的pH值有利于δ-MnO₂对Tl(I)的吸附去除;水体中竞争性阳离子的存在不利于δ-MnO₂对Tl(I)的吸附去除,且二价阳离子的影响大于一价阳离子;天然有机物富里酸和腐殖酸对δ-MnO₂吸附Tl(I)有轻微抑制作用,这对δ-MnO₂在实际工程中的应用是不利的。

参考文献:

- [1] Huangfu X L, Jiang J, Ma J, *et al.* Reduction-induced aggregation and/or dissolution of MnO₂ colloids by organics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 482: 485 – 490.
- [2] Huangfu X L, Ma C X, Ma J, *et al.* Significantly improving trace thallium removal from surface waters during coagulation enhanced by nanosized manganese dioxide [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 264 – 271.
- [3] Saratovsky I, Poepelmeier K R. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (14): 2649 – 2662.
- [4] Wan S, Ma M, Lü L, *et al.* Selective capture of thallium (I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide[J]. *Chem Eng J*, 2014, 239: 200 – 206.
- [5] Huangfu X L, Jiang J, Lu X X, *et al.* Adsorption and oxidation of thallium (I) by a nanosized manganese dioxide [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2015, 226: 2272 – 2278.
- [6] Waite T D, Wrigley I C, Szymczak R. Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic acid [J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 22(7): 778 – 785.



作者简介:宋嘉慧(1995—),女,四川广元人,硕士研究生,研究方向为纳米颗粒凝聚动力学及其在水处理过程中的应用。

E-mail: s20133171@163.com

收稿日期:2018-08-13

· 行业信息 ·

通辽市二次供水统建统管及旧改工作媒体调研交流会成功召开

2019年4月23日,通辽市二次供水统建统管及旧改工作媒体调研交流会在通辽市新世紀大酒店召开。与会人员一行先后到第五水厂、通辽市水质监测中心、梓园二期、通辽市自来水有限责任公司中心调度室等地,就水厂制水工艺、106项水质检测、生产调度客服系统等情况进行实地考察调研。并参观了新旧泵房,未改造的老旧泵房杂物堆叠,泵房内蛛网丛生、气味异常、无人管理;相比之下,改造后及新建的标准化泵房设置了国家反恐级别的智慧安防系统,实现门禁系统、照明系统、视频采集系统及报警系统的联动,通过平台与边缘算法综合供水解决方案实现稳定供水,规整干净的泵房环境让大家眼前为之一亮。

2015年以来,通辽市自来水公司以“优质供水、优质服务、优质保障”为基础,先后完成106项水质检测实验室建设,第二、三、五水厂(改)扩建工程,老旧小区供水二次加压改造、智能化管理工程,城区供水主管线改造工程,水源地远程监控工程,深层净化工程等项目,二次供水加压设备在全区率先实现了统建统管。在本次旧改工作中,引进了威派格先进的供水工艺与管理平台,为当地居民的饮水安全保驾护航。

2019年通辽市自来水公司将重点推进实施通辽市通新净水厂(改)扩建工程和水源地置换工程,建设新老城区供水互联互通管线,并在主城区改造161个老旧小区的供水管线,改造二次供水设施73处,就近整合234个小区供水管网和新建52处二次供水设施,实现城区二次供水全覆盖,进一步完善通辽市主城区消防设施和消防水鹤建设,新建消防栓和水鹤114处,计划总投资5.09亿元。

(本刊编辑部)