

埃洛石纳米管负载锆氧化物吸附水中砷的研究

郭春霞, 陈伟东, 闫淑芳, 赵学平, 杨傲, 马文

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘要: 长期饮用砷污染的水会严重危害人类的健康, 因此亟待开发一种高效且便于分离的除砷吸附剂。本研究采用水热法构建了一种新型高效的除砷吸附材料——埃洛石纳米管负载锆氧化物材料(ZrO_2/HNT)。使用不同手段对制备的复合材料的组成、结构和形貌进行表征, 发现氧化锆纳米颗粒均匀分布在埃洛石纳米管外壁上, 晶型为单斜结构。研究表明, ZrO_2/HNT 可快速、有效地去除溶液中的 $As(V)$, 吸附反应在 30 min 内达到平衡。在 25 °C, $As(V)$ 的最高吸附容量为 27.46 mg/g, 吸附容量随溶液 pH 升高而降低, 共存离子(除 PO_4^{3-} 离子外)对 $As(V)$ 的吸附性能影响不大。 ZrO_2/HNT 对 $As(V)$ 的吸附动力学数据符合准二级动力学模型。吉布斯自由能计算结果和 Dubinin-Radushkevich(D-R)等温模型拟合结果表明, $As(V)$ 去除过程是吸热、化学吸附反应。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究表明, $As(V)$ 的去除机制主要是 $As(V)$ 与 ZrO_2/HNT 吸附材料中 ZrO_2 表面的羟基发生配体交换, 最终形成稳定的内层配合物。本研究表明合成的 ZrO_2/HNT 吸附剂可用于去除水溶液中的 $As(V)$ 。

关键词: 埃洛石纳米管; 氧化锆; 吸附; 砷

中图分类号: X52 文献标志码: A

Adsorption of Arsenate in Water by Zirconia-halloysite Nanotube Material

GUO Chunxia, CHEN Weidong, YAN Shufang, ZHAO Xueping, YANG Ao, MA Wen

(Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Drinking water contaminated with arsenic for a long time will inevitably lead to serious human health problems. Suitable adsorbent for arsenic removal from water is an urgent but a challenging task. In this study, halloysite nanotubes-supported ZrO_2 (ZrO_2/HNT), a novel and efficient arsenate adsorbent, was prepared using a straightforward hydrothermal method. Its morphology and structure were characterized. ZrO_2 nanoparticles with monoclinic phase were well dispersed on the outer walls of halloysite nanotubes. And the ZrO_2/HNT could effectively remove $As(V)$, achieving adsorption equilibrium within 30 min. The saturation $As(V)$ adsorption capacity was 27.46 mg/g at 25 °C. Its adsorption capacity decreased with the increase of the solution's pH. Coexistent ions (except phosphate) showed little effect on adsorption performance of $As(V)$. The $As(V)$ adsorption kinetics fitted well with pseudo-second-order model and the $As(V)$ removal processes were endothermic which was verified as chemisorption

收稿日期: 2022-09-29; 收到修改稿日期: 2022-12-15; 网络出版日期: 2022-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(51964035, 62264013); 内蒙古工业大学科学研究项目(ZY201806)

National Natural Science Foundation of China (51964035, 62264013); Science Project of Inner Mongolia University of Technology (ZY201806)

作者简介: 郭春霞(1991-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: chunchun123.cool@imut.edu.cn

GUO Chunxia (1991-), female, PhD candidate, lecturer. E-mail: chunchun123.cool@imut.edu.cn

通信作者: 陈伟东, 教授. E-mail: weidongch@163.com

CHEN Weidong, professor. E-mail: weidongch@163.com

reactions based on calculation of Gibbs free energy and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm model. Fourier transform infrared (FT-IR) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS) study indicated that the As(V) adsorption processes mainly proceeded through ligand exchange between As(V) and hydroxyl groups on the surface of ZrO_2 in the ZrO_2 /HNT and formation of inner-sphere surface complexes. This study suggest that the as-synthesized ZrO_2 /HNT is a potential candidate for practical applications of As(V) removal from water.

Key words: halloysite; zirconia; adsorption; arsenate

饮用水的砷污染问题已成为重大公共问题,威胁着全球数百万人的生命^[1]。目前常用的水体除砷技术有很多,吸附法具有操作简单、经济高效、再生能力强等优点。传统的吸附剂以活性炭、氧化铝和离子交换树脂等材料为主,但其在吸附容量、使用寿命、颗粒强度、pH 适用范围等方面难以满足高效含砷水处理的要求^[2-5]。因此,亟待开发一种高效且便于分离的吸附剂。

纳米氧化锆表面含有丰富的羟基,能与重金属离子发生配体交换,同时具有比表面积大、化学稳定性强等特性,对砷的吸附能力很强^[6-9]。但纳米材料作为吸附剂,由于颗粒细微,容易团聚,导致吸附不足,且处理后很难收集,易造成二次污染,增加水处理后的处置难度^[2,10]。将纳米材料负载在骨架材料上形成复合材料,不仅可以保留粉状颗粒吸附剂吸附容量大、效率高的优点,而且可以克服其易团聚、难收集等不足,具有更高的实用价值^[11-14]。埃洛石纳米管(HNT)是一种天然的 1:1 型硅酸盐黏土无机纳米管,在中国储量丰富,具有成本低廉、高强度、耐腐蚀的优势,已被应用于多种功能材料的载体材料^[15-16]。采用埃洛石纳米管负载锆氧化物(ZrO_2 /HNT)制备纳米复合材料,有望结合锆基材料吸附容量大和载体材料易分离的长处。

天然水体中的砷主要以无机三价砷(As(III))和五价砷(As(V))存在,两者在一定条件下可相互转化^[17]。在氧化条件下,As(III)可被氧化为 As(V),As(V)是砷的主要存在形态。在还原条件下,As(III)是砷的主要存在形态。通常所说的砷中毒主要是由 As(III)和 As(V)引起的。虽然 As(III)毒性高于 As(V)^[18],但研究表明氧化锆可有效地将 As(III)氧化成 As(V)^[9,11]。基于此,本研究针对 As(V)开展研究,利用水热法制备 ZrO_2 /HNT 纳米复合材料,系统研究了吸附材料对砷酸根离子(As(V))吸附过程的动力学、等温线和热力学,全面考察了溶液 pH、共存离子等外界因子对 ZrO_2 /HNT 吸附 As(V)的影响,同时探究了吸附机理,以期应用 ZrO_2 /HNT 去除水体中的砷提供帮助。

1 实验方法

1.1 试剂

砷酸三钠($Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$)购自上海化学试剂采购供应站,称取 1.415g $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ 溶于 250 mL 去离子水中,配成 1 g/L 的 As(V)储备液。吸附试验时用去离子水稀释至所需浓度。氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)购自上海麦克林生化有限公司,HNT 购自远鑫纳米科技有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 吸附剂的制备

利用水热法制备 ZrO_2 /HNT 纳米复合材料:将 2.4169 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 50 mL 去离子水中得到锆含量约为 0.15 mol/L 的溶液,加入 0.5 g HNT,在 65 °C 下剧烈搅拌 6 h,静置一夜后对混合液继续搅拌 0.5 h,接着移入高温反应釜中,140 °C 下反应 4 h,用去离子水将反应后的沉淀清洗至中性,再将沉淀在 80 °C 下干燥 10 h、冷却、研磨后过 74 μm (200 目)筛备用。

1.3 材料表征

采用日本 Rigaku 公司 D/max 2500/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)(40 kV, 40 mA, Cu K_{α} , $2\theta=5^{\circ}\sim 70^{\circ}$)测定吸附剂的晶体结构;使用日本 Hitachi 公司 SU8220 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌;通过美国 FEI 公司 Talos F200X 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌与结构,并利用配备的能谱仪(EDX)确定样品微观区域成分。使用美国 Brookhaven 公司 90Plus zeta 型 Zeta 电位分析仪测定 Zeta 电位,吸附剂浓度为 0.1 g/L,采用 0.1 mol/L NaOH 和 HCl 溶液调节 pH;使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析表面官能团;使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测量表面组成元素的种类及化学状态。使用美国 PerkinElmer 公司 Optima 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量水溶液中 As(V)浓度。

1.4 吸附实验

取 100 mL As(V) 溶液置于 250 mL 锥形瓶中, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液调节并保持溶液 pH 为 3.0, 称取 0.1 g 吸附剂投入到溶液中, 使吸附剂的浓度为 1 g/L。室温下(25 °C)将锥形瓶置于恒温振荡器中震荡 6 h, 之后将混合物过 0.22 μm 水系微孔滤膜, 取样并上机测试剩余 As(V) 浓度。材料对砷的吸附量采用公式(S1)计算。

吸附动力学实验: 初始 As(V) 浓度为 100 mg/L, 将样品震荡不同时间后过滤并测量剩余的 As(V) 浓度。**吸附等温实验:** As(V) 初始浓度为 10~200 mg/L, 分析 As(V) 在三种不同温度(25、35 和 45 °C) 下的吸附等温线。**pH 影响实验:** 用 0.1 mol/L NaOH 溶液将溶液的 pH 从 3.0 调节到 12.0, 评估溶液初始 pH 对 As(V) 吸附的影响。**共存离子影响实验:** 在 100 mg/L As(V) 溶液中添加不同浓度(50 和 100 mg/L) 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子, 评估共存离子对 ZrO_2/HNT 吸附 As(V) 的影响。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

HNT 和 ZrO_2/HNT 的 SEM 照片分别如图 1(a, b) 所示。图 1(a) 中原始 HNT 的外径和长度分布范围较宽, 图 1(b) 显示 HNT 表面成功负载了氧化锆颗粒。氧化锆颗粒分散、粒径均匀, 尺寸在 100 nm 左右。负载氧化锆后, 埃洛石纳米管形态没有发生明显变化, 表明水热处理对其损伤较小。

图 2(a, b) 分别为 HNT 和 ZrO_2/HNT 的 TEM 照

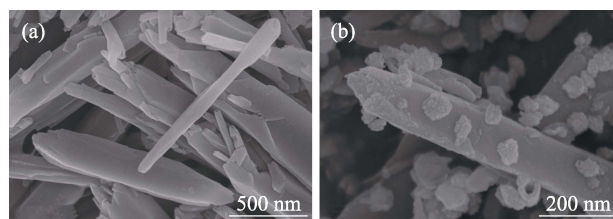


图 1 (a)HNT 和(b) ZrO_2/HNT 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of (a) HNT and (b) ZrO_2/HNT composite

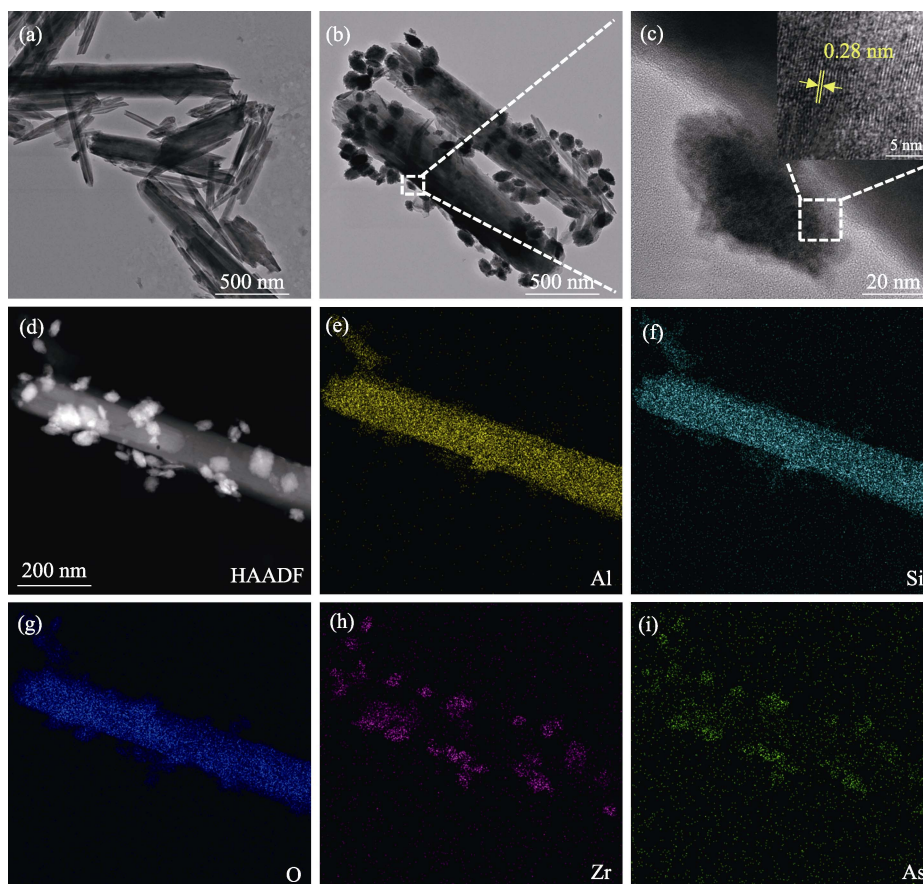


图 2 HNT 和 ZrO_2/HNT 的形貌及元素分布图

Fig. 2 Morphologies and element distribution of HNT and ZrO_2/HNT
(a, b) TEM images of HNT (a) and ZrO_2/HNT (b); (c) HRTEM image of ZrO_2/HNT ; (d-i) TEM-EDS mapping images of $\text{ZrO}_2/\text{HNT-As(V)}$ (d), Al (e), Si (f), O (g), Zr (h), and As (i)

片,可以看出原始的 HNT 为管状中空结构,其长度和内径大小不一。氧化锆颗粒均匀负载在 HNT 纳米管外壁。图 2(c)为 ZrO_2/HNT 的 HRTEM 照片,晶格条纹间距为 0.28 nm,对应单斜 ZrO_2 的(111)晶面间^[13],表明 HNT 上负载了单斜相 ZrO_2 。图 2(d)为 ZrO_2/HNT 吸附 As(V) 后 ($ZrO_2/HNT-As(V)$) 的 HAADF-TEM 照片,可以看出合成的 ZrO_2/HNT 吸附 As(V) 后结构未改变,表明其具有适当的机械强度,适合作为水处理材料。图 2(e~i)为 $ZrO_2/HNT-As(V)$ 的 HAADF-mapping 图,显示出 Al、Si 和 O 元素均匀地分布在 HNT 中,而 Zr 和 As 元素只分布在 HNT 外壁,进一步证实了 HNT 外壁负载的颗粒为 ZrO_2 ,同时表明 As(V) 是被 ZrO_2 表面的活性吸附位点吸附的。

图 3(a, b)分别为 ZrO_2/HNT 和 HNT 的 XRD 图谱。HNT 在 $2\theta=12.04^\circ$ 、 19.84° 和 24.62° 处有三个不同的衍射峰,分别对应于(001)、(020)和(110)、(002)晶面^[19]。通过计算得到 HNT 的(001)晶面间距为 0.740 nm,表明 HNT 为脱水埃洛石纳米管。对比标准卡片(PDF 86-1451),发现制备的 ZrO_2/HNT 中 ZrO_2 为单斜相。此结果与上述透射电镜结果相吻合,再次证实 HNT 壁上合成了单斜相的 ZrO_2 。

图 4 为 HNT、 ZrO_2/HNT 和 $ZrO_2/HNT-As(V)$ 的红外图谱,在 3693 和 3621 cm^{-1} 峰位归属于 Al-OH 基团的 O-H 伸缩振动^[20]。在 ZrO_2/HNT 中,1380 cm^{-1} 峰位归属于 Zr-OH 基团的 O-H 弯曲振动^[21-22],表明 ZrO_2 被成功地负载在 HNT 上。吸附 As(V) 后,1380 cm^{-1} 峰消失,表明 Zr-OH 基团可能是吸附 As(V) 的活性吸附位点。1026、795 和 749 cm^{-1} 对应 Si-O 的伸缩振动^[23],负载氧化锆后,峰强度均有一定程度降低,表明埃洛石管外表面(基团为 Si-O)与 ZrO_2 结合紧密,有利于在使用过程中稳固吸附剂表面的 ZrO_2 颗粒。910 cm^{-1} 峰位归属于 Al-OH 基团的 O-H 弯曲振动^[23]。

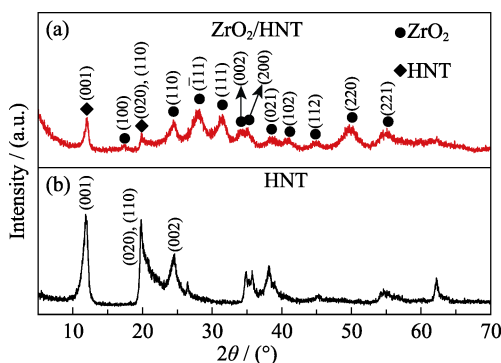


图 3 (a) ZrO_2/HNT 和(b) HNT 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of (a) ZrO_2/HNT and (b) HNT

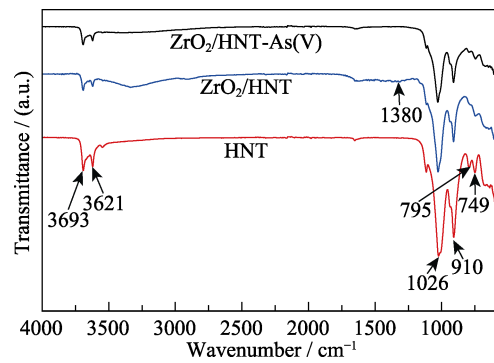


图 4 HNT、 ZrO_2/HNT 和 $ZrO_2/HNT-As(V)$ 的 FT-IR 光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of HNT, ZrO_2/HNT , and $ZrO_2/HNT-As(V)$

2.2 吸附动力学

吸附速率是评价吸附材料性能的关键因素之一,研究开展了动力学实验对比 HNT 和 ZrO_2/HNT 从水中吸附 As(V) 的速率,实验结果见图 5。如图所示,原始 HNT 对 As(V) 的吸附能力极低,几乎可以忽略不计,此结果与前人文献报道的结果相吻合^[24-25]。然而当 ZrO_2 负载在 HNT 之后,材料对 As(V) 的吸附能力明显提高:在 0~10 min, ZrO_2/HNT 对 As(V) 的吸附速度很快,大约完成了平衡吸附量的 85%;在 10~30 min,吸附速率逐渐减弱;30 min 后吸附反应趋于平衡。因此后续实验设计反应 6 h 足以保证吸附反应达到平衡。为了探讨吸附机制,采用准一级动力学模型(Pseudo-first-order model)和准二级动力学模型(Pseudo-second-order model)对 ZrO_2/HNT 吸附 As(V) 的动力学实验数据进行拟合,两模型的表达式见公式(S2)和公式(S3),所得拟合结果见图 5 及表 1。分析数据可得,准二级动力学模型($R^2=0.980$)相比于准一级动力学模型($R^2=0.912$)可以更好地拟合 As(V) 的去除过程,意味着 ZrO_2/HNT 对 As(V) 的吸附属于化学吸附,即 ZrO_2/HNT 表面和水中 As(V) 之间有电子的转移、共享或交换^[22]。

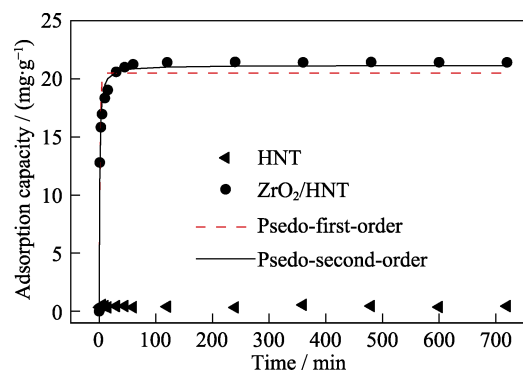


图 5 HNT 和 ZrO_2/HNT 对 As(V) 的吸附动力学
Fig. 5 Adsorption kinetics for As(V) adsorption on HNT and ZrO_2/HNT

表 1 ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附动力学拟合参数

Table 1 Adsorption kinetics parameters for As(V) adsorption on ZrO₂/HNT

Model	Parameter		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2
Pseudo-first-order	20.49	0.6985	0.924
Pseudo-second-order	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
	21.16	0.0548	0.984

2.3 吸附等温线

图 6 展示了不同温度下 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 的吸附等温线。数据用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合, 两种模型的表达式如公式(S4)和公式(S5), 拟合结果见图 6 和表 2。结果表明, ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附等温线更符合 Langmuir 模型。Langmuir 等温吸附模型假定吸附剂表面的吸附活性位点分布均匀, 吸附质被吸附后形成一层单分子层, 相邻吸附活性位点之间没有相互作用^[7]。根据 HAADF-mapping 图(图 2(e-i))的分析结果, As(V)只

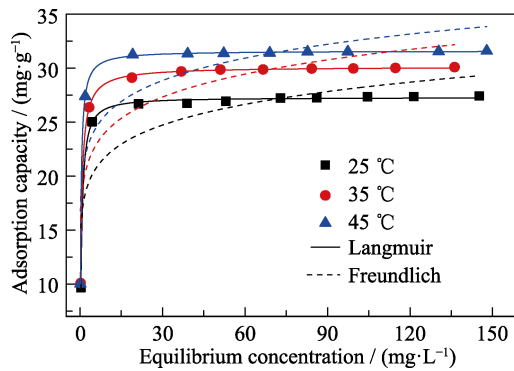


图 6 ZrO₂/HNT 吸附剂吸附 As(V) 的等温线
Fig. 6 Adsorption isotherms of As(V) on ZrO₂/HNT under different temperatures

表 2 ZrO₂/HNT 吸附剂对 As(V) 的吸附等温线拟合参数

Table 2 Fitting results of isotherms for As(V) adsorption onto ZrO₂/HNT

Isotherm model	Parameter	Temperature/°C		
		25	35	45
Langmuir model	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	27.45819	30.03619	31.59709
	$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	1.75844	2.36858	3.45464
	R^2	0.9972	0.9994	0.9999
Freundlich model	n	9.30552	9.26368	9.98317
	$k_F/(\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	17.15745	18.92668	20.52261
	R^2	0.7370	0.76954	0.74909
D-R model	$q_m/(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	8.09×10^{-4}		
	$\beta/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	4.42×10^{-9}		
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	10.64		
	R^2	0.94213		

被 ZrO₂/HNT 表面的 ZrO₂ 颗粒所吸附, 因此吸附剂表面的吸附活性位点分布均匀。根据 Langmuir 模型的计算结果, 25 °C 下 ZrO₂/HNT 对 As(V) 的最大吸附量为 27.46 mg/g, 高于最近报道的许多负载类吸附材料对 As(V) 的最大吸附量(表 3), 表明合成的 ZrO₂/HNT 是一种除砷性能良好的吸附材料。

Dubinin-Radushkevich(D-R)等温吸附模型可以用来判定是物理吸附还是化学吸附。D-R 等温吸附模型的具体计算过程见补充材料。由表 2 可见, 计算得到的平均吸附自由能(E)为 10.64 kJ/mol, 介于 8~16 kJ/mol 之间, 说明 ZrO₂/HNT 对水中 As(V) 的吸附属于化学吸附^[11]。这与上述吸附动力学研究所得到的结论一致。如图 6 所示, 随着温度升高, ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附容量增大, 表明吸附反应是吸热的。热力学参数包括吉布斯自由能(ΔG°)、焓变(ΔH°)和熵变(ΔS°)可用范德霍夫方程进行计算, 具体计算过程见补充材料。热力学计算结果如表 4 所示。由表可见, 25、35 和 45 °C 条件下, ZrO₂/HNT 吸附材料吸附 As(V) 的 ΔG° (-20.41、-21.96 和 -24.33 kJ/mol) 均为负值, 且 ΔG° 随着温度的增高而减小, 说明在 25~45 °C 范围内 ZrO₂/HNT 材料对 As(V) 的吸附均能自发进行, 且高温下对 As(V) 的去除效果更优。 $\Delta H^\circ=37.75$ kJ/mol, 为正值, 说明 ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附过程为吸热反应; ΔS° 为正, 表明吸附过程增加了体系的混乱度。

2.4 溶液 pH 对吸附的影响

图 7 为溶液 pH 对 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 的影响。

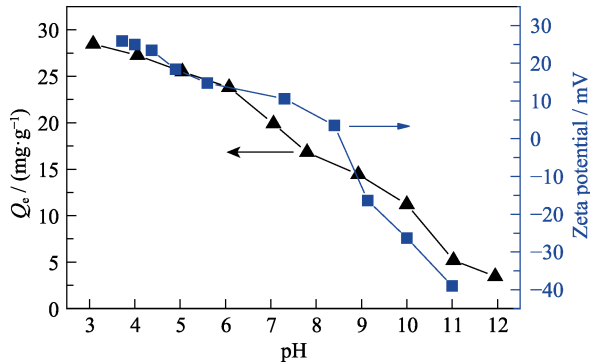
表 3 不同吸附剂去除 As(V) 的效能比较

Table 3 Comparison of ZrO₂/HNT with other reported similar adsorbents for As(V) adsorption

Adsorbent	pH	Adsorption capacity/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
ZrO ₂ /multiwall carbon nanotube	6	5	[12]
Ferric oxyhydroxides/activated carbon	7	5	[26]
Cerium-loaded cation exchange resin	5-6	1.03	[27]
Hydrous zirconium oxide/D401	3.16	11.84	[28]
Magnetic iron oxide/carbon encapsulates	7	17.9	[29]
Fe ₃ O ₄ -MnO ₂ /graphite	2-12	12.2	[30]
ZrO ₂ /sawdust	3-11	12	[31]
Iron oxide/carbon nanotubes	5.5	9.74	[32]
γ -Fe ₂ O ₃ cores coated with ZrO ₂	9	18.3	[33]
ZrO ₂ /HNT	3	27.46	This study

表 4 ZrO₂/HNT 对 As(V) 吸附的热力学计算结果Table 4 Temperature-dependent thermodynamic characteristics of As(V) adsorption on ZrO₂/HNT

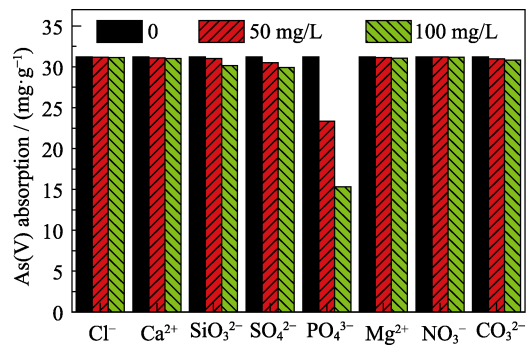
Temperature/°C	Thermodynamic parameter		
	$\Delta G^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
25	-20.41		
35	-21.96	37.75	0.19
45	-24.33		

图 7 溶液 pH 对 ZrO₂/HNT 材料吸附 As(V) 性能及 Zeta 电位的影响Fig. 7 Effect of pH on Zeta potential and adsorption capacity of ZrO₂/HNT for As(V)

ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附显著受到 pH 的影响, 吸附量在 pH 3 时达到最大值, 为 27.46 mg/g, 然后随着溶液 pH 的上升急剧下降。当 pH 12 时吸附量仅为 3.45 mg/g, 较 pH 3 时下降了约 85%。饮用水的 pH 一般在 6~8 之间, 该材料的吸附量可达 16.81~23.81 mg/g。溶液 pH 会影响 As(V) 的存在形式, As(V) 主要以阴离子 H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻ 形式存在。当 pH < 6.9 时, H₂AsO₄⁻ 占主导地位; 当 pH > 6.9 时, HAsO₄²⁻ 占主导地位。而 H₃AsO₄ 和 AsO₄³⁻ 分别只存在于极酸 (pH < 2.2) 和极碱 (pH > 12.2) 性条件下^[17]。溶液 pH 也影响 ZrO₂/HNT 表面所带电荷状态, 如图 7 所示, ZrO₂/HNT 的零电荷点为 pH 8.5, 表明在 pH < 8.5 时 ZrO₂/HNT 的表面带正电, 随着 pH 降低, Zeta 电位增大, 其所带正电荷增多, 因此更容易通过静电吸引 As(V) 负离子, 从而导致 As(V) 的吸附容量增加。而在较高的 pH 下 (pH > 8.5), ZrO₂/HNT 的表面带负电, 这会对 As(V) 负离子产生排斥力, 导致 As(V) 的吸附容量下降^[34]。通过以上分析可知, 虽然化学吸附是 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 的主要机理, 但基于静电作用的物理吸附也发挥了作用。

2.5 共存阴阳离子对吸附的影响

图 8 为溶液共存离子对 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 的影响, 由图可见, Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 NO₃⁻ 离子对 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 几乎无影响。溶液共存 SiO₃²⁻、

图 8 常见共存离子对 ZrO₂/HNT 吸附剂去除 As(V) 效能的影响Fig. 8 Effects of co-existing ions on adsorption of As(V) by ZrO₂/HNT

SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 离子的条件下, ZrO₂/HNT 对水中 As(V) 的吸附量略低于不存在共存离子条件下的吸附量。而当溶液中存在 PO₄³⁻ 离子时, 会明显降低 ZrO₂/HNT 对水中 As(V) 的吸附性能。当 PO₄³⁻ 离子的浓度为 100 mg/L 时, ZrO₂/HNT 对水中 As(V) 的平衡吸附量仅为不添加 PO₄³⁻ 的 50%。由于 P⁵⁺ 和 As⁵⁺ 的离子势接近, 对应的 PO₄³⁻ 离子会与 As(V) 阴离子 (如 HAsO₄²⁻) 争夺 ZrO₂/HNT 表面上的吸附位点, 从而降低了 As(V) 的吸附容量^[35]。

2.6 As(V) 的吸附机理研究

为了更好地分析 ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附机理, 采用 XPS 技术分析 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 前后样品表面组成元素的种类及化学状态, 图 9 显示了 ZrO₂/HNT 吸附 As(V) 前后的 XPS 图谱。从全谱图图 9(a) 可以看出, ZrO₂/HNT 在完成 As(V) 的吸附后, 谱图中出现了 As 3d 的特征峰, 表明 As(V) 被成功吸附至 ZrO₂/HNT 材料表面。如图 9(b), 吸附 As(V) 后, ZrO₂/HNT 吸附材料表面出现的峰对应的结合能为 45.7 eV, 与文献报道的 As(V) 氧化物中 As 3d 的结合能相一致^[36], 说明该峰为 As(V) 特征峰。对吸附 As(V) 前后的 ZrO₂/HNT 的 Zr 3d 光电子能谱进行对比分析, 如图 9(c) 所示, ZrO₂/HNT 的 Zr 3d_{1/2} 和 Zr 3d_{5/2} 光电子峰的结合能分别为 184.60 和 182.23 eV。吸附 As(V) 后, 二者的结合能分别减小至 184.58 和 182.20 eV。结合能改变, 说明 Zr 元素的化学态发生变化, 表明 ZrO₂ 与 As(V) 离子之间存在强烈的相互作用, 它们的价带中发生了电子转移。结合前面红外光谱的分析, 可以推断 As(V) 离子与 ZrO₂ 表面的羟基发生了配体交换, 形成了单齿或双齿内层配合物^[7], 从而导致 Zr 3d 光电子能谱的结合能发生变化, 进一步说明 ZrO₂/HNT 对 As(V) 的吸附是一个化学过程。

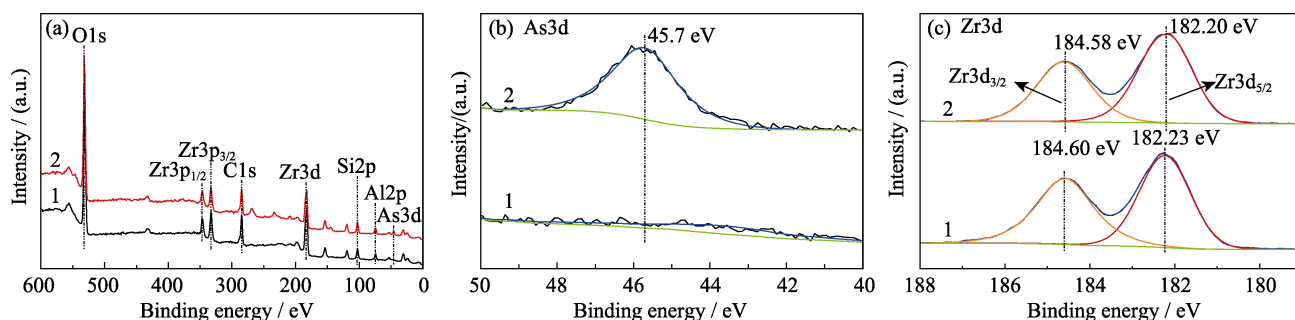


图9 ZrO₂/HNT 材料吸附 As(V)(1)前(2)后的(a) XPS 总谱图, (b) As3d 和(c) Zr3d XPS 分谱图

Fig. 9 (a) Survey, (b) As3d, and (c) Zr3d XPS spectra of (1) ZrO₂/HNT and (2) ZrO₂/HNT-As(V)

3 结论

1) 采用水热法成功合成了埃洛石纳米管负载氧化钨复合吸附剂(ZrO₂/HNT), 氧化钨颗粒为单斜相, 成功负载且均匀分布在载体埃洛石纳米管表面;

2) ZrO₂/HNT 对水中 As(V)的吸附动力学过程符合准二级动力学模型, 吸附反应在 30 min 内达到平衡;

3) ZrO₂/HNT 对水中 As(V)的吸附平衡数据符合 Langmuir 等温吸附模型。热力学计算结果及 D-R 模型拟合结果表明 ZrO₂/HNT 对 As(V)的吸附是一个自发、吸热的化学过程。在 25 °C, ZrO₂/HNT 对 As(V)的最大吸附量为 27.46 mg/g;

4) ZrO₂/HNT 对水中 As(V)的去除能力随溶液 pH 的上升而下降, 其吸附机制为静电作用和配体交换作用;

5) 常见的共存离子不会明显抑制 ZrO₂/HNT 对 As(V)的吸附, 但 PO₄³⁻离子会明显降低 ZrO₂/HNT 对水中 As(V)的吸附性能。

补充材料:

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220576> 查阅。

参考文献:

[1] PODGORSKI J, BERG M. Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, 2020, **368**(6493): 845.
 [2] UNGUREANU G, SANTOS S, BOAVENTURA R, *et al.* Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*, 2015, **151**: 326.
 [3] ZHANG Y, LIU H, GAO F, *et al.* Application of MOFs and COFs for photocatalysis in CO₂ reduction, H₂ generation, and environmental treatment. *EnergyChem*, 2022, **4**(4): 100078.

[4] LIU X, VERMA G, CHEN Z, *et al.* Metal-organic framework nanocrystal-derived hollow porous materials: synthetic strategies and emerging applications. *The Innovation*, 2022, **3**(5): 100281.
 [5] WANG X X, LI X, WANG J Q, *et al.* Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(3): 260.
 [6] ZHENG Y M, YU L, WU D, *et al.* Removal of arsenite from aqueous solution by a zirconia nanoparticle. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **188**: 15.
 [7] SHEHZAD K, AHMAD M, XIE C, *et al.* Mesoporous zirconia nanostructures (MZN) for adsorption of As(III) and As(V) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **373**: 75.
 [8] HE X Y, DENG F, SHEN T T, *et al.* Exceptional adsorption of arsenic by zirconium metal-organic frameworks: engineering exploration and mechanism insight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **539**: 223.
 [9] SHAO P H, DING L, LUO J F, *et al.* Lattice-defect-enhanced adsorption of arsenic on zirconia nanospheres: a combined experimental and theoretical study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(33): 29736.
 [10] LATA S, SAMADDER S R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. *Journal of Environmental Management*, 2016, **166**: 387.
 [11] LUO J M, LUO X B, HU C Z, *et al.* Zirconia (ZrO₂) embedded in carbon nanowires *via* electrospinning for efficient arsenic removal from water combined with DFT studies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(29): 18912.
 [12] ADDO NTIM S, MITRA S. Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube-zirconia nanohybrid for potential drinking water purification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **375**(1): 154.
 [13] SARKAR A, PAUL B. Evaluation of the performance of zirconia-multiwalled carbon nanotube nanoheterostructures in adsorbing As(III) from potable water from the perspective of physical chemistry and chemical physics with a special emphasis on approximate site energy distribution. *Chemosphere*, 2020, **242**: 15.
 [14] SARKAR A, PAUL B. Analysis of the performance of zirconia-multiwalled carbon nanotube nanoheterostructures in adsorbing As(V) from potable water from the aspects of physical chemistry with an emphasis on adsorption site energy distribution and density functional theory calculations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, **302**: 110191.
 [15] YUAN P, TAN D Y, ANNABI-BERGAYA F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 2015, **112**: 75.

- [16] LVOV Y, WANG W, ZHANG L, *et al.* Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. *Advanced Materials*, 2016, **28(6)**: 1227.
- [17] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2002, **17(5)**: 517.
- [18] STYBLO M, DEL RAZO L M, VEGA L, *et al.* Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology*, 2000, **74(6)**: 289.
- [19] CAI N, DAI Q, WANG Z L, *et al.* Toughening of electrospun poly(L-lactic acid) nanofiber scaffolds with unidirectionally aligned halloysite nanotubes. *Journal of Materials Science*, 2015, **50(3)**: 1435.
- [20] ZHENG P W, DU Y Y, MA X F. Selective fabrication of iron oxide particles in halloysite lumen. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, **151**: 14.
- [21] SEREDYCH M, BANDOSZ T J. Effects of surface features on adsorption of SO₂ on graphite oxide/Zr(OH)₄ composites. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(34)**: 14552.
- [22] SHEHZAD K, AHMAD M, HE J Y, *et al.* Synthesis of ultra-large ZrO₂ nanosheets as novel adsorbents for fast and efficient removal of As(III) from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **533**: 588.
- [23] HE Q, YANG D, DENG X L, *et al.* Preparation, characterization and application of N-2-pyridylsuccinamic acid-functionalized halloysite nanotubes for solid-phase extraction of Pb(II). *Water Research*, 2013, **47(12)**: 3976.
- [24] SONG Y R, YUAN P, DU P X, *et al.* A novel halloysite-CeO_x nanohybrid for efficient arsenic removal. *Applied Clay Science*, 2020, **186**: 10.
- [25] SONG X L, ZHOU L, ZHANG Y, *et al.* A novel cactus-like Fe₃O₄/halloysite nanocomposite for arsenite and arsenate removal from water. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **224**: 573.
- [26] ARCIBAR-OROZCO J A, AVALOS-BORJAM, RANGEL-MENDEZ J R. Effect of phosphate on the particle size of ferric oxyhydroxides anchored onto activated carbon: As(V) removal from water. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46(17)**: 9577.
- [27] HE Z L, TIAN S L, NING P. Adsorption of arsenate and arsenite from aqueous solutions by cerium-loaded cation exchange resin. *Journal of Rare Earths*, 2012, **30(6)**: 563.
- [28] LI C H, XU W, JIA D M, *et al.* Removal of arsenic from drinking water by using the Zr-loaded resin. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, **58(2)**: 427.
- [29] WU Z X, LI W, WEBLEY P A, *et al.* General and controllable synthesis of novel mesoporous magnetic iron oxide@carbon encapsulates for efficient arsenic removal. *Advanced Materials*, 2012, **24(4)**: 485.
- [30] CHANDRA V, PARK J, CHUN Y, *et al.* Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*, 2010, **4(7)**: 3979.
- [31] SETYONO D, VALIYAYEETIL S. Chemically modified sawdust as renewable adsorbent for arsenic removal from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2(12)**: 2722.
- [32] MA J, ZHU Z L, CHEN B, *et al.* One-pot, large-scale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(15)**: 4662.
- [33] FENG C, ALDRICH C, EKSTEEN J J, *et al.* Removal of arsenic from alkaline process waters of gold cyanidation by use of gamma-Fe₂O₃@ZrO₂ nanosorbents. *Hydrometallurgy*, 2017, **174**: 71.
- [34] LIANG Q W, LUO H J, GENG J J, *et al.* Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultra-light graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, 2018, **338**: 62.
- [35] LI R, YANG W, SU Y, *et al.* Ionic potential: a general material criterion for the selection of highly efficient arsenic adsorbents. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, **30(10)**: 949.
- [36] SUN T Y, ZHAO Z W, LIANG Z J, *et al.* Efficient removal of arsenite through photocatalytic oxidation and adsorption by ZrO₂-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2017, **416**: 656.

补充材料:

埃洛石纳米管负载钨氧化物吸附水中砷的研究

郭春霞, 陈伟东, 闫淑芳, 赵学平, 杨傲, 马文

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

1 吸附容量计算公式

ZrO₂/HNT 材料对砷的吸附量采用公式(S1)计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (S1)$$

式中, Q_e 为 ZrO₂/HNT 对水中 As(V) 的吸附量(mg/g); C_0 和 C_e 分别是溶液中初始时刻和平衡时刻的 As(V) 浓度(mg/L); V 为溶液的体积(L); m 为投加的 ZrO₂/HNT 质量(g)。

2 吸附动力学

采用准一级动力学模型(Pseudo-first-order model)和准二级动力学模型(Pseudo-second-order model)对吸附动力学实验数据进行拟合, 两模型的表达式如式(S2)和式(S3):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (S2)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (S3)$$

式中, Q_t 和 Q_e 分别为时刻 t (min) 和平衡时刻对应的吸附容量(mg/g); K_1 (min⁻¹) 和 K_2 (g/(mg·min)) 分别是准一级动力学模型和准二级动力学模型的速率常数。

3 吸附等温线

将吸附等温线的数据用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合, 两种模型的表达式如式(S4)和式(S5):

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (S4)$$

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (S5)$$

式中, Q_e 和 Q_m 是平衡吸附容量和最大吸附容量(mg/g); C_e (mg/L) 是反应平衡溶液中 As(V) 的浓度; k_L (L/mg) 是 Langmuir 常数; k_F (mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹) 和 n 是 Freundlich 常数。

4 D-R 等温吸附模型

D-R 等温吸附模型的表达式见公式(S6)和公式(S7):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (S6)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (S7)$$

式中, q_e 和 q_m 分别为平衡吸附容量和最大吸附容量(mol/g); β (mol²/kJ²) 是 D-R 等温吸附模型常数; ε (J/mol) 为 Polanyi 吸附势; R 为理想气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹); T 为反应温度(K); C_e (mg/L) 是反应平衡溶液中 As(V) 的浓度。根据 $\ln q_e$ 与 ε^2 之间的拟合直线(图 S1), 可计算 q_m 和 β 。 β 可被进一步用来计算平均吸附自由能(E , kJ/mol), 计算公式为:

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (S8)$$

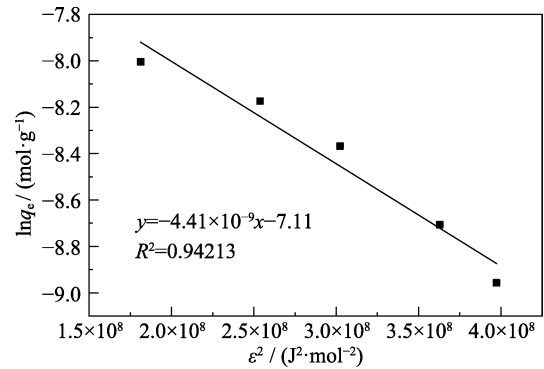


图 S1 D-R 等温吸附模型中 $\ln q_e$ 和 ε^2 的拟合直线

Fig. S1 D-R isotherm plots obtained for the adsorption of As(V) on ZrO₂/HNT

5 热力学计算

热力学参数包括吉布斯自由能(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0)可以用范德霍夫方程进行计算, 具体计算过程见方程(S9)和(S10):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (S9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{S10})$$

其中, R 为理想气体常数($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T 为热力学温度(K); K_d 为吸附平衡常数, 可以用 Q_e/C_e (Q_e 是平衡吸附容量(mg/g), C_e (mg/L) 是反应平衡溶液中 As(V) 的浓度) 进行计算。图 S2 显示了 25、35 和 45 °C 下 ZrO_2/HNT 吸附 As(V) 的 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 的拟合直线。

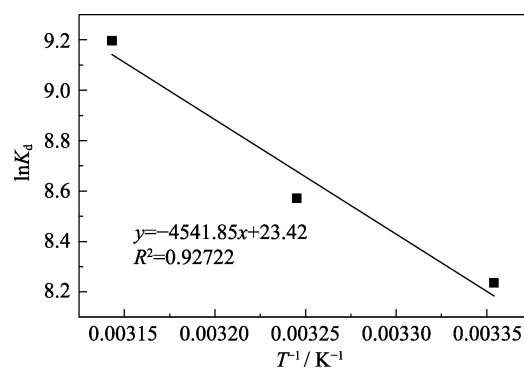


图 S2 热力学计算中 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 的拟合直线

Fig. S2 Plot of $\ln K_d$ versus $1/T$ obtained for the adsorption of As(V) on ZrO_2/HNT