

引用本文: 李自豪, 石建军, 谢彦雄. 锰改性沸石对铬的吸附性能及机理研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(5): 379-389.
Citation: LI Zi-hao, SHI Jian-jun, XIE Yan-xiong. Adsorption Performance and Mechanism of Chromium Adsorption by Manganese-Modified Zeolite [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(5): 379-389.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)05-0379-11

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010025

锰改性沸石对铬的吸附性能及机理研究*

李自豪, 石建军**, 谢彦雄

(安徽理工大学化工与爆破学院, 淮南 232001)

摘要: 沸石是一种天然多孔材料, 具有较强的吸附性能, 被广泛应用于环境修复领域。文章通过化学沉淀法制备了不同比例的锰改性沸石 ($x\%$ Mn-NZ, $x = 1, 2, 5, 10$), 用于水体中低浓度 Cr(VI) 的吸附和转化。在常温条件下, 以初始 Cr(VI) 浓度为 0.5 mg/L 的模拟地表水为对象, 对比了锰改性沸石对 Cr(VI) 的吸附性能。实验表明, 当锰改性沸石投加量为 20 mg/L 时, 5% Mn-NZ 对 Cr(VI) 的去除率达到 80.40% , 溶液中 Cr(VI) 浓度降至国家标准限值以下。动力学分析表明, 锰改性沸石吸附 Cr(VI) 的过程更符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.99$), 表明其吸附过程以化学吸附为主, 平衡吸附量为 23.81 mg/g 。通过系统评价 pH 和共存离子对锰改性沸石吸附 Cr(VI) 性能的影响, 发现 5% Mn-NZ 在 $\text{pH}=6\sim 9$ 范围和共存离子干扰下均保持最优吸附性能。XPS、FT-IR 分析表明, 锰改性沸石吸附 Cr(VI) 的主要机理为表面 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 提供电子, 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。本研究为金属改性沸石去除水体中低浓度 Cr(VI) 污染提供了技术支持。

关键词: 吸附, 沸石, 修复, 铬, 改性

中图分类号: X5 **文献标志码:** A

1 前言

随着工业的发展以及废水不当排放等人类活动的加剧, 水体和土壤重金属污染已成为世界性的严重环境难题^[1,2]。铬污染主要来源于工业制革^[3]、电池制造^[4]、油漆生产^[5]、采矿冶炼^[6]等行业, 其产生的废弃物会将有害重金属引入水体和土壤中。由于六价铬 (Cr(VI)) 的毒性远高于三价铬 (Cr(III))^[7], 对动植物的危害性更强, 因此去除水体中的 Cr(VI) 具有重要意义。

目前, 常用的重金属污染治理方法包括电化学法^[8]、化学沉淀法^[9,10]、吸附法 (如使用金属有机框架 (MOF) 材料) 等^[11]。电化学处理含铬废水时, 需筛选适配的电极材料。研究表明,

铜电极相较于不锈钢电极, 在捕获铬离子及促进沉淀形成方面表现更优^[12]。电解工艺主要是通过将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 并形成氢氧化物沉淀以实现铬的去除。然而, 其实际应用受电极材料适配性、电位参数优化、电化学反应时间等因素限制, 且存在能耗高、操作复杂等问题。直接通过化学沉淀法回收 Cr(VI) 也面临挑战, 这主要源于 Cr(VI) 在水中的不稳定性及高溶解性^[13]。此外, 化学沉淀法与电解法类似, 同样需将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 后再沉淀, 导致直接回收 Cr(VI) 难度较大。纳米零价铁因其高比表面积和强还原能力, 被广泛认为是金属污染废水的高效处理剂^[14,15]。为提高其稳定性, 常将其修饰于 MOF 材料中, 以克服易氧化和易

* 收稿日期: 2025-03-28

基金项目: 安徽省科技重大专项 (项目号 201903a020003).

作者简介: 李自豪 (1999—), 男, 硕士研究生.

**通信作者: 石建军, E-mail: jjshi@aust.edu.cn.

聚集的缺陷^[16-18]。尽管上述方法在处理铬污染中各有优势,但仍存在局限性,如设备试剂昂贵、合成路线繁琐、对低浓度污染物处理效果不佳等。因此,开发经济高效的新型处理技术迫在眉睫。

天然沸石是一种成本低廉、易获得的吸附材料^[19],具有较高的离子交换能力^[20],被广泛应用于水处理领域^[21]。研究表明,通过改性可以提高沸石对重金属离子的吸附性能^[22]。例如,壳聚糖改性沸石可以有效去除镉^[23],利用相挤压转化技术制备的沸石基中空纤维陶瓷膜可通过膜吸附技术实现铬的去除^[24],水泥浆混合天然沸石也被证明可以高效吸附重金属^[25]。然而,现有研究多集中于高浓度重金属或单一吸附机制,针对低浓度Cr(VI)的吸附和还原仍存在研究空白^[26,27]。虽然铁等金属改性沸石已被广泛探索^[28],但锰改性沸石在Cr(VI)还原方面的潜力尚未充分发掘,且锰的比例对锰改性沸石吸附Cr(VI)的性能影响缺乏系统性研究。

本文通过化学沉淀法制备锰改性沸石,增强了对Cr(VI)的静电吸附能力,并利用Mn的氧化还原活性位点将Cr(VI)还原为低毒性Cr(III),从而实现对低浓度Cr(VI)的高效去除。系统合成了不同锰比例的锰改性沸石,通过吸附实验与多尺度表征(SEM、XRD、FT-IR、XPS)阐明了其吸附Cr(VI)的性能与机理。在材料设计方面,确定5% Mn-NZ为最优改性比例,其对Cr(VI)的去除率高于未改性沸石及其他比例锰改性沸石;在机理层面,揭示了Mn²⁺、Mn³⁺活性位点主导的Cr(VI)吸附和还原路径;在应用价值方面,证实了5% Mn-NZ在pH=6~9范围内及共存离子环境中的稳定性能,为实际地表水低浓度Cr(VI)修复提供了经济高效且适应性强的技术方案。

2 实验部分

2.1 实验材料、试剂及仪器

材料:天然沸石(Natural zeolite, NZ),购自河南郑州锦源环保公司。

试剂:四水硝酸锰(Mn(NO₃)₂·4H₂O),分析纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、氨水(NH₃·H₂O)、氯化钾(KCl)、硫酸镁(MgSO₄)、氯化钙(CaCl₂)、氯化

钠(NaCl)、二苯硫脲(C₁₃H₁₂N₂S)、丙酮(C₃H₆O)、盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、磷酸(H₃PO₄),均为分析纯,购自国药集团有限公司。

仪器:电子分析天平(上海舜宇恒丰科学仪器有限公司,JA2003);高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂,TGL-15B);程序升温箱式电阻炉(合肥科晶材料技术有限公司,KSL-1200X);六工位磁力搅拌器(常州市金坛科兴仪器厂,KXJ-6);笔式酸度计(杭州奇威仪器有限公司,pH-220);超纯水机(沃尔齐环保深圳股份有限公司,VE-20LH-D);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国赛默飞,Nicolet is 50);台式扫描电子显微镜(SEM,日本日立,FlexSEM 1000);X射线衍射仪(XRD,日本理学,Smartlab SE);X射线电子能谱仪(XPS,美国赛默飞,ESCALAB 250);紫外分光光度计(UV-vis,日本岛津,UV-2700)。

2.2 锰改性沸石的制备

称取10 g煅烧后的天然沸石,按固液比1:10加入水搅拌。设定锰的负载量分别为沸石质量的1%、2%、5%和10%,采用沉淀法将锰负载到天然沸石表面。具体操作如下:分别称取四水硝酸锰0.4564、0.9213、2.8280和4.5636 g,加入沸石水溶液中,在持续搅拌下滴加氨水调节溶液pH至11,促使锰沉淀并与沸石结合。搅拌完毕后,使用离心机分离固体产物,经烘箱干燥后,于马弗炉中300 °C煅烧,最终制得不同比例的锰改性沸石(x% Mn-NZ, x = 1, 2, 5, 10)。

2.3 吸附性能测试

使用重铬酸钾配制铬浓度为500 mg/L的储备液,模拟地表水时稀释成0.5 mg/L使用。锰改性沸石的投加量为20 mg/L,于常温条件下采用磁力搅拌器进行吸附实验。Cr(VI)浓度采用紫外分光光度法进行测定^[29,30],去除率使用式(1)式计算,吸附量使用式(2)式计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为去除率,%; C_0 为Cr(VI)初始浓度,mg/L; C_e 为Cr(VI)平衡浓度,mg/L。

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

式中: Q 为吸附量,mg/g; C_t 为 t 时刻Cr(VI)浓度,mg/L; m 为吸附剂质量,g; V 为溶液体积,L。

2.4 pH和共存离子对吸附的影响

地表水通常呈弱碱性^[31], 因此取 25 mL 模拟地表水的 Cr(VI) 溶液, 调节其 pH 至 6~9, 用于研究 pH 对锰改性沸石吸附 Cr(VI) 性能的影响。向溶液中投加 20 mg/L 的锰改性沸石, 于常温(25 °C)下进行吸附实验。在 pH=7 的条件下, 进一步研究水体中常见共存离子 (K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻) 对锰改性沸石吸附 Cr(VI) 的影响。

2.5 吸附动力学实验

在锥形瓶中加入 25 mL 模拟地表水的 Cr(VI) 溶液, 吸附剂投加量为 20 mg/L, 于常温(25 °C)下进行吸附实验, 反应时间为 60 min, 期间每隔 10 min 取样一次, 离心后取上清液测定 Cr(VI) 浓度。利用准一级动力学模型和准二级动力学模型对数据进行拟合, 以探究吸附过程的动力学机理。准一级动力学和准二级动力学模型表达式分别为式 (3)、(4)。

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_t \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{kQ_e^2} \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间, min; Q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_t 为准一级动力学常数; k 为准二级动力学常数。

3 结果与讨论

3.1 天然沸石和锰改性沸石的表征分析

3.1.1 SEM分析

采用 SEM 对锰改性沸石的表面形貌进行表征, 结果如图 1 所示。由图可知, 随着锰比例的增加, 沸石表面的金属颗粒团聚现象逐渐加剧。其中, 5% Mn-NZ (图 1(c)) 的表面金属颗粒分散性最佳, 而 10% Mn-NZ (图 1(d)) 则出现明显的团聚现象, 颗粒分布不均。以上结果表明, 5% 的锰负载量可实现活性组分在沸石载体上的均匀分散, 而过量负载会导致金属颗粒聚集, 从而降低有效活性位点的暴露度。

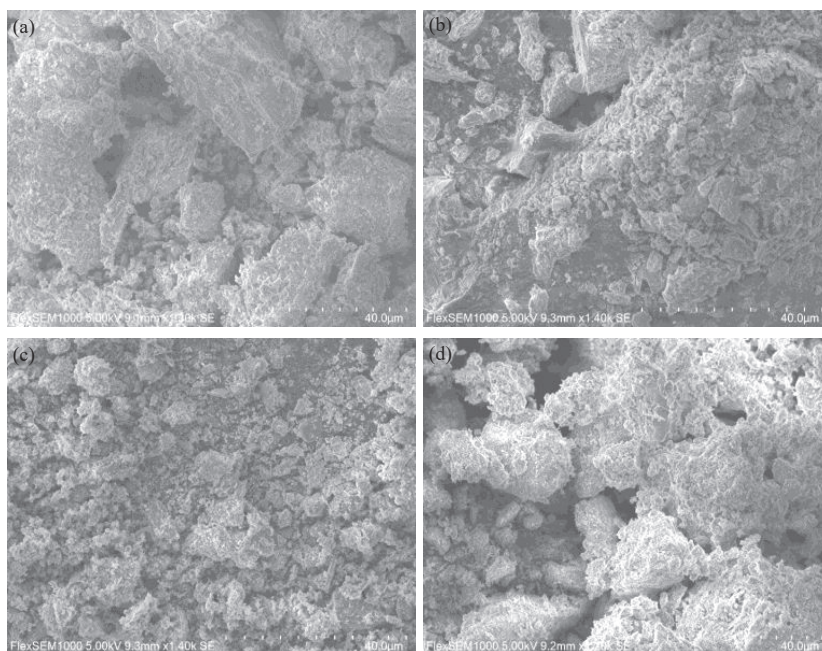


图 1 锰改性沸石 SEM 图像: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

Figure 1 SEM image of manganese modified zeolite: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

3.1.2 XRD分析

使用 XRD 分析锰改性沸石的晶体结构, 结果如图 2(a) 所示。对比发现, 4 种锰改性沸石的衍射峰位置与天然沸石基本一致, 表明锰的加入未显著改变沸石的晶体骨架结构。随着锰负

载量的增加, 未发现有关锰氧化物的衍射峰, 表明锰元素在沸石表面均匀分布^[36], 需与 XPS 相结合做进一步分析。

3.1.3 FT-IR分析

对锰改性沸石进行 FT-IR 表征, 结果如图 2(b)

所示。FT-IR 图谱中, 3409 cm^{-1} 处的吸收峰归属于水中—OH 的伸缩振动^[32,33], 1632 cm^{-1} 处的吸收峰归属于沸石中 H_2O 的弯曲振动^[34], 1041 cm^{-1} 处的吸收峰归属于沸石骨架中的 O—Si—O^[32]。

563 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Mn—O 的伸缩振动^[35], 表明锰已成功负载于沸石上。此外, 随着锰负载量的增加, 563 cm^{-1} 处特征峰的强度逐渐增强。

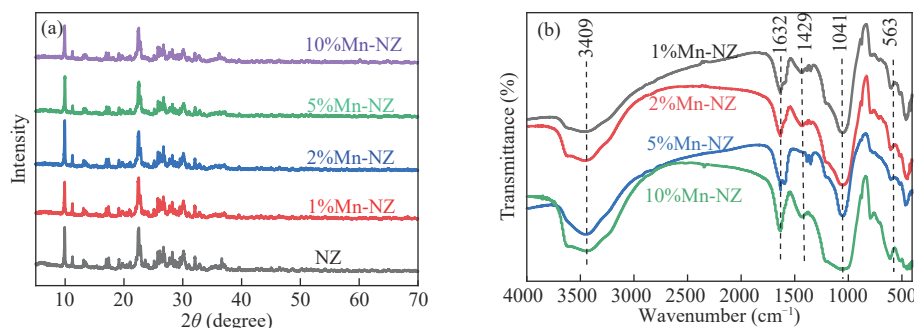


图2 (a) 锰改性沸石的 XRD 图谱; (b) 锰改性沸石的 FT-IR 图谱。

Figure 2 (a) XRD pattern of manganese modified zeolite; (b) FT-IR spectrum of manganese modified zeolite.

3.1.4 XPS 分析

为探究锰在沸石表面的价态分布及其对 Cr(VI) 吸附和还原过程的作用机制, 对锰改性沸石进行 XPS 分析, 结果如图 3~图 6 所示。图 3(a) 显示, 锰改性沸石在 641.14 eV 处出现 Mn 2p 的特征峰^[37], 表明锰成功负载于沸石表面; 图 3(b) 中, 在 577~587 eV 处出现 Cr 2p 的特征峰^[38], 表明 Cr(VI) 被吸附于锰改性沸石表面。图 6 为 Cr 2p 高分辨率 XPS 光谱, 显示 2 个特征峰分别属于 Cr 2p_{1/2} 和 Cr 2p_{3/2} 轨道, Cr 2p_{3/2} 的存在证实了 Cr(III) 的生成^[39]。其中, 588.15 eV 和 579.03 eV 处的特

征峰属于 Cr(VI), 586.79 eV 和 577.40 eV 处的特征峰属于 Cr(III)^[40], 表明锰改性沸石对 Cr(VI) 的吸附过程涉及吸附和还原作用。分析未吸附 Cr(VI) 时锰改性沸石的 Mn 2p_{3/2} 高分辨 XPS 光谱 (图 4), 发现其具有相似的 Mn 2p_{3/2} 峰, 说明所有锰改性沸石中的 Mn 元素具有相似的化学价态。其中, 结合能为 641.03 eV 和 642.29 eV 的峰分别归属于 Mn²⁺ 的 Mn 2p_{3/2} 和 Mn³⁺ 的 Mn 2p_{3/2}^[41], 结合能为 643.64 eV 处的峰归属于 Mn⁴⁺ 的 Mn 2p_{3/2}^[42], 表明锰在锰改性沸石中主要以 Mn²⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺ 的形式存在, 为吸附并还原 Cr(VI) 提供了活性位点。

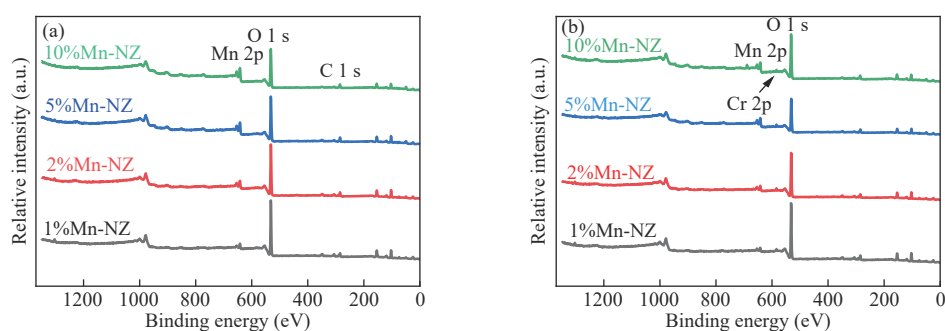


图3 锰改性沸石的 XPS 全谱: (a) 吸附 Cr(VI) 前; (b) 吸附 Cr(VI) 后。

Figure 3 Full XPS spectrum of manganese modified zeolite: (a) before adsorbing Cr(VI); (b) after adsorbing Cr(VI).

通过计算峰面积比, 得到了各化学价态 Mn 的含量; 通过高分辨率 XPS 光谱分析吸附 Cr(VI) 后锰改性沸石中 Mn 的化学价态变化 (图 5), 揭示了其对 Cr(VI) 的吸附还原机制。以 1% Mn-NZ 为例 (图 4(a) 和图 5(a)), 其吸附 Cr(VI) 前 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的相对含量分别为 36.84%、46.90%

和 16.26%; 吸附后, Mn 2p_{3/2} 峰向高结合能方向偏移 0.14 eV, Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 含量分别降至 33.88% 和 46.40%, 而 Mn⁴⁺ 含量升至 19.72%。类似地, 2% Mn-NZ (图 4(b) 和图 5(b)) 吸附 Cr(VI) 后 Mn⁴⁺ 含量从 19.80% 升至 20.69%, Mn³⁺ 从 42.13% 升至 51.02%, Mn²⁺ 则从 38.07% 降至 28.29%。对于

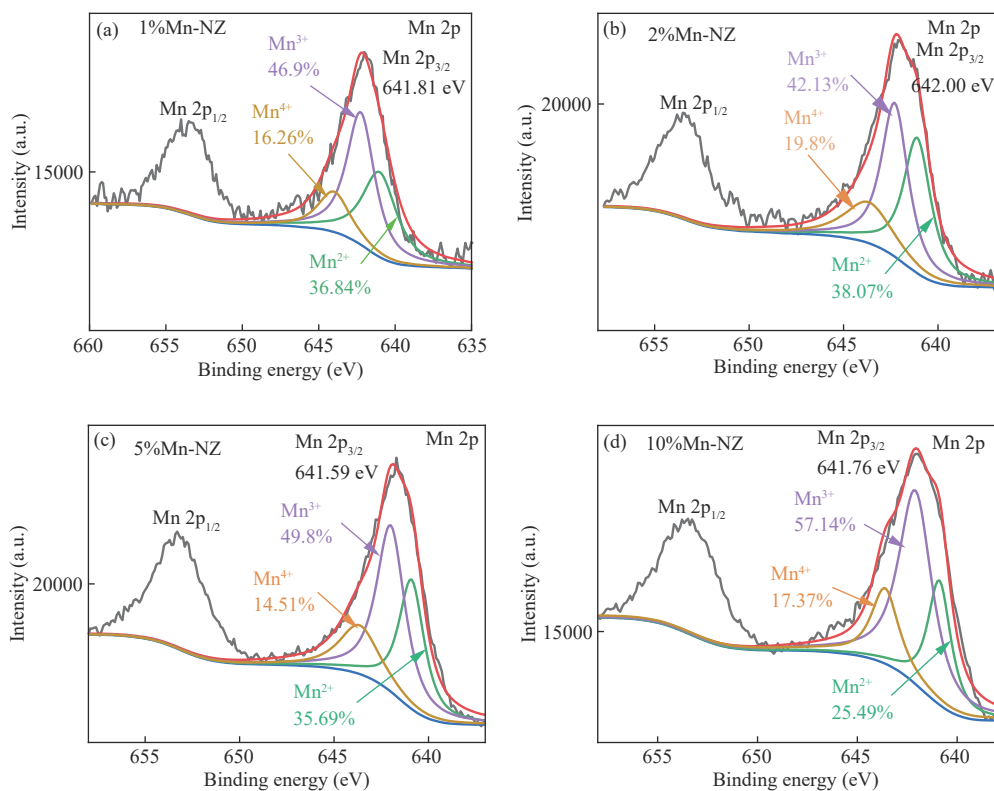
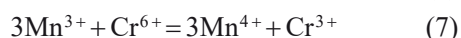
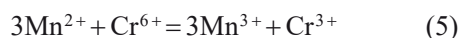


图4 锰改性沸石未吸附时Mn的高分辨率XPS光谱: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

Figure 4 High resolution XPS spectrum of Mn before adsorption on manganese modified zeolite: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

5% Mn-NZ 和 10% Mn-NZ, Mn⁴⁺ 含量分别从 14.51% 和 17.37% (图 4(c) 图 4(d)) 和升至 15.82% 和 21.29% (图 5(c) 和图 5(d))。上述结果表明, 吸附过程中部分 Mn²⁺、Mn³⁺ 被氧化为 Mn⁴⁺, 证实其作为活性位点向 Cr(VI) 提供了电子, 驱动 Cr(VI) 变为 Cr(III) 的还原反应。进一步结合 Cr 2p 高分辨 XPS 光谱 (图 6) 分析发现, 吸附后 Cr(III) 占比为 63.28%, Cr(VI) 占比为 36.72%, 验证了 Mn²⁺、Mn³⁺ 的还原作用。此外, 所有锰改性沸石吸附后 Mn 2p_{3/2} 峰强度均高于吸附前, 且 Mn⁴⁺ 含量普遍升高, 表明 Mn²⁺、Mn³⁺ 在反应中失去电子 (Mn²⁺→Mn³⁺→Mn⁴⁺), 而 Cr(VI) 获得电子被还原 (Cr(VI)→Cr(III))。由此, 概括锰改性沸石吸附水中 Cr(VI) 的这一氧化还原反应路径为^[43]式 (5)、(6)、(7)。



3.2 锰改性沸石的吸附性能

3.2.1 锰改性沸石吸附水中铬的性能

在 25°C 条件下, 向 Cr(VI) 初始浓度为 0.5 mg/L

的模拟地表水中投加 20 mg/L 锰改性沸石进行吸附实验。如图 7(a) 所示, 5% Mn-NZ 对 Cr(VI) 的吸附效果最佳。20 min 时, 5% Mn-NZ 对 Cr(VI) 的去除率达 80.40%, 而天然沸石、1% Mn-NZ、2% Mn-NZ、10% Mn-NZ 对 Cr(VI) 的去除率则分别为 43.01%、49.65%、64.12%、46.94%。结合 SEM 表征结果 (图 1(c)), 5% Mn-NZ 表面金属颗粒分散均匀, 暴露出更多活性位点, 可以有效捕获 Cr(VI); 而 10% Mn-NZ 因负载量过高导致金属团聚, 从而降低了其吸附性能。从图 7(b) 可以看出, 吸附过程主要集中在前 20 min, 此后逐渐达到平衡。第 20 min 时, 5% Mn-NZ 将 Cr(VI) 浓度降至 0.08 mg/L, 该浓度低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中农业用水区及一般景观水体的 Cr(VI) 限值 (0.1 mg/L)。由此表明, 5% Mn-NZ 在实际水体修复中具备良好的应用潜力。

3.2.2 吸附动力学

为探究锰改性沸石对 Cr(VI) 的吸附动力学机理, 采用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合分析。拟合曲线如图 8(a)、8(b) 所示, 拟合参数汇总于表 1。由表 1 可知, 所有锰改性沸

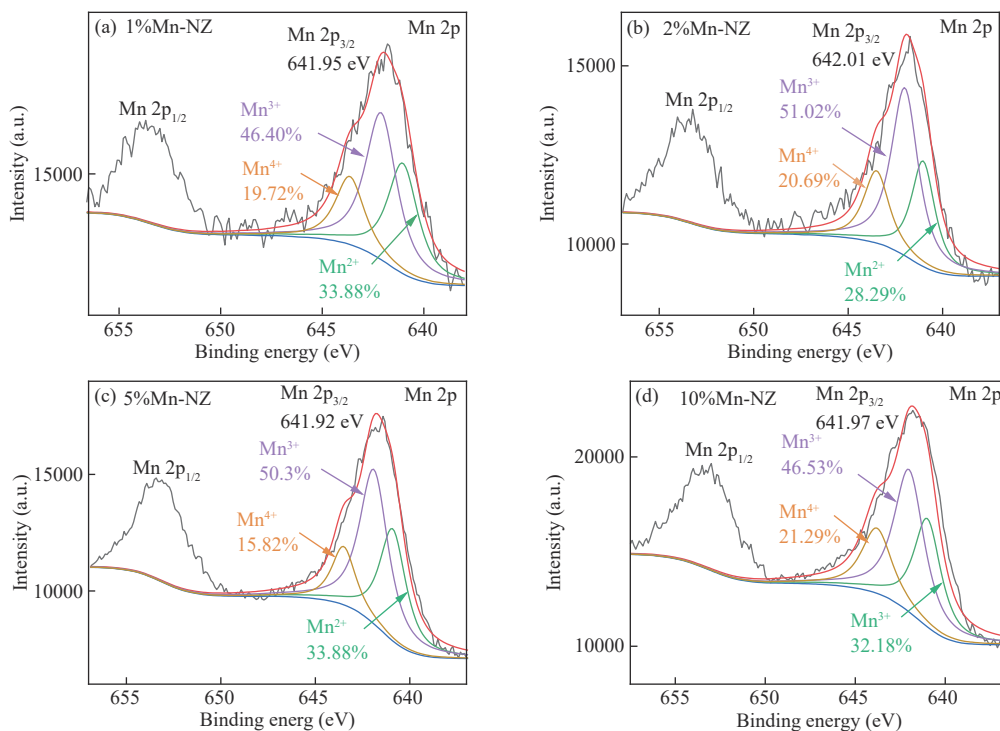


图5 锰改性沸石吸附后Mn的高分辨率XPS光谱: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

Figure 5 High resolution XPS spectrum of Mn after adsorption on manganese modified zeolite: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

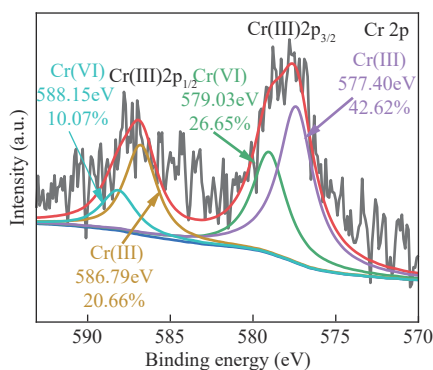


图6 锰改性沸石吸附后铬的高分辨率XPS光谱.

Figure 6 High-resolution XPS spectrum of chromium after adsorption by manganese modified zeolite.

石的准二级动力学模型相关系数 (R^2) 均高于准一级模型, 表明其吸附过程更符合准二级动力学模型, 且该过程以化学吸附为主。其中, 5% Mn-NZ的准二级动力学拟合度最高 ($R^2 = 0.998$), 其对应的平衡吸附量为 23.81 mg/g。结合 XPS 分析结果, Mn²⁺和 Mn³⁺活性位点提供电子, 驱动 Cr(VI) 的吸附与还原, 进一步验证了锰改性沸石对 Cr(VI) 的吸附是化学吸附主导过程。

3.2.3 pH对吸附的影响

探究 pH 对锰改性沸石吸附 Cr(VI) 性能的影响,

结果如图9所示。在 pH 为 6~9 范围内, 4 种锰改性沸石对 Cr(VI) 的平衡吸附量和去除率均随 pH 升高而降低, 其中 5% Mn-NZ 在该 pH 范围内表现出最优的吸附稳定性。这是由于溶液 pH 会影响重金属离子的存在形式和吸附剂的表面电荷^[44]: 在酸性条件下, 溶液中大量的 H⁺ 使锰改性沸石表面官能团质子化而带正电^[45], 而 Cr(VI) 在水溶液中主要以铬酸根等阴离子形式存在^[46,47], 静电引力促进了吸附过程; 在碱性条件下, 锰改性沸石表面官能团去质子化, 从而使沸石表面带有更多负电, 与 Cr(VI) 相斥, 从而抑制了锰改性沸石对 Cr(VI) 的吸附。值得注意的是, 5% Mn-NZ 在 pH 为 6~9 范围内的平衡吸附量和去除率高于其他样品, 这与其良好的表面分散性及丰富的 Mn²⁺、Mn³⁺ 活性位点密切相关。

3.2.4 共存离子对吸附性能的影响

在 Cr(VI) 初始浓度为 1 mg/L、pH 为 7 的条件下, 探究了水体中常见共存离子 (K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻) 对锰改性沸石吸附 Cr(VI) 的影响。如图 10 所示, 含常见金属阳离子的体系中 Cr(VI) 去除率高于含阴离子体系, 该

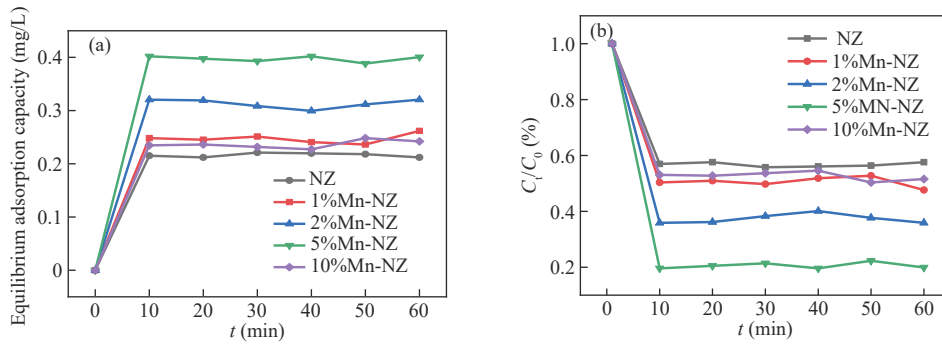


图7 (a) 锰改性沸石对Cr(VI)的平衡吸附量; (b) 锰改性沸石吸附Cr(VI)过程中 C_t/C_0 随时间变化曲线。

Figure 7 (a) The equilibrium adsorption amount of Cr(VI) by manganese modified zeolite; (b) C_t/C_0 versus time curve for Cr(VI) adsorption process by manganese modified zeolite.

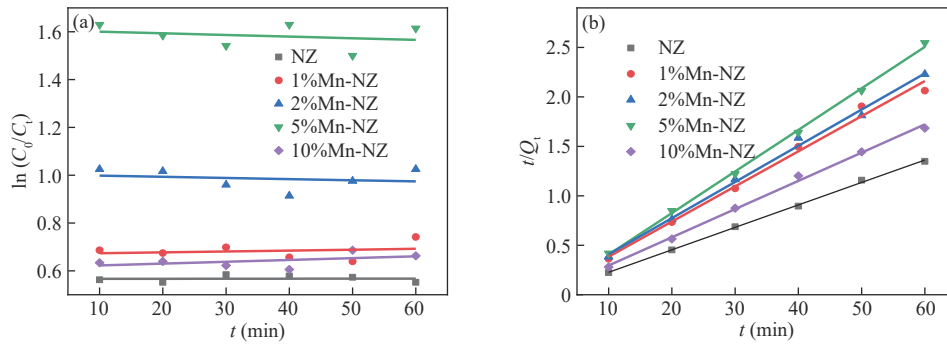


图8 (a) 锰改性沸石吸附铬的准一级动力学拟合; (b) 锰改性沸石吸附铬的准二级动力学拟合。

Figure 8 (a) Quasi-first-order kinetic fitting of chromium adsorption by manganese modified zeolite; (b) Quasi-second-order kinetic fitting of chromium adsorption by manganese modified zeolite.

表1 锰改性沸石吸附Cr(VI)的准一级和准二级动力学拟合数据。

Table 1 The quasi-first-order and quasis-second-order kinetic fitting data of Cr(VI) adsorption by manganese modified zeolite.

动力学模型	样品	截距	斜率	R^2	方程
准一级动力学模型	NZ	0.56641	0.00001	0.00046	$y=1.0 \times 10^{-5}x+0.56641$
	1% Mn-NZ	0.66967	0.00037	0.03852	$y=3.7 \times 10^{-4}x+0.66967$
	2% Mn-NZ	1.00294	-0.00041	0.04070	$y=-4.1 \times 10^{-4}x+1.00294$
	5% Mn-NZ	1.60750	-0.00690	0.05976	$y=-6.9 \times 10^{-3}x+1.60750$
	10% Mn-NZ	0.61489	0.00076	0.24672	$y=7.6 \times 10^{-4}x+0.61489$
准二级动力学模型	NZ	-0.00040	0.02270	0.99866	$y=0.02270x-0.00040$
	1% Mn-NZ	0.02894	0.03553	0.98988	$y=0.03553x+0.02894$
	2% Mn-NZ	0.04294	0.03650	0.99677	$y=0.03650x+0.04294$
	5% Mn-NZ	-0.01390	0.04200	0.99896	$y=0.04200x-0.01390$
	10% Mn-NZ	0.00986	0.02850	0.99524	$y=0.02850x+0.00986$

现象可能归因于以下机制：(1) Cr(VI) 主要以阴离子形式存在^[48]，其在沸石表面的竞争吸附能力强于常见金属阳离子，但弱于常见阴离子；(2) 常见金属阳离子与锰改性沸石表面电

荷发生排斥，提高了Cr(VI)与沸石表面的接触概率，从而增强对Cr(VI)的吸附性能；(3) 与常见阴离子共存时，阴离子会占据锰改性沸石表面位点，与Cr(VI)产生竞争吸附，导致吸附

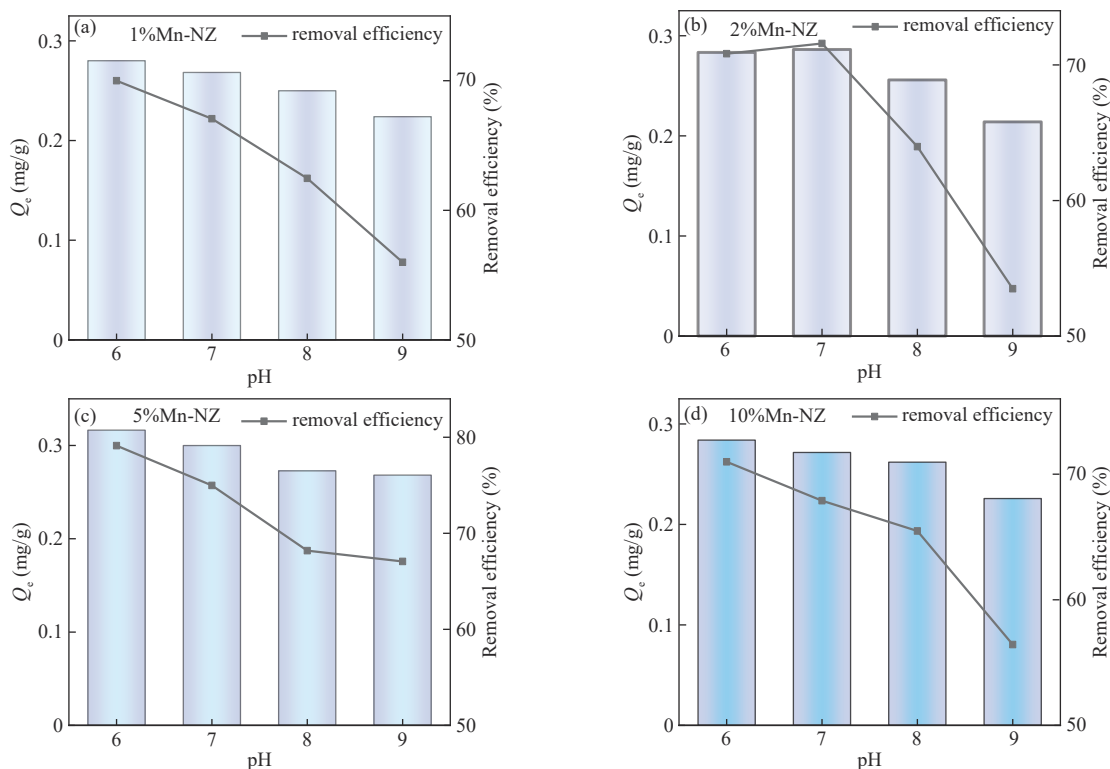


图9 pH对锰改性沸石吸附Cr(VI)性能的影响: (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

Figure 9 The influence of pH on the adsorption performance of manganese modified zeolite for Cr(VI): (a) 1% Mn-NZ; (b) 2% Mn-NZ; (c) 5% Mn-NZ; (d) 10% Mn-NZ.

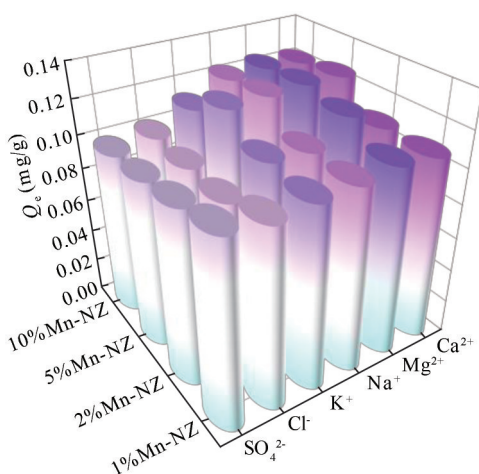


图10 共存离子对锰改性沸石吸附铬的影响。

Figure 10 The influence of coexisting ions on the adsorption of chromium by manganese modified zeolite.

性能下降。进一步分析发现, 5% Mn-NZ在共存离子体系中仍保持最优性能, 这归因于其高分散性及丰富的 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 活性位点, 可有效抵消离子干扰。相较于其他样品, 5% Mn-NZ

的稳定性凸显了其在水体修复中的实际应用潜力。

4 结论

本研究通过化学沉淀法制备了锰改性沸石, 系统探究了其对水中低浓度Cr(VI)的吸附性能及机理, 主要结论如下:

(1) 5%Mn-NZ表现出最优吸附性能(去除率达80.40%), 其表面 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 活性位点分散均匀; 而10%Mn-NZ因负载过高导致金属团聚, 从而吸附性能下降。

(2) 锰改性沸石吸附Cr(VI)过程符合准二级动力学模型, 20 min即可达到吸附平衡。5% Mn-NZ的平衡吸附量为23.81 mg/g, 在pH为6~9范围内及共存离子干扰下仍保持稳定, Cr(VI)浓度可降至0.08 mg/L, 低于国家标准限值。

(3) Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 通过电子转移将Cr(VI)还原为Cr(III), 反应中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 氧化为 Mn^{4+} , 证实了吸附和还原协同路径。

参考文献

- 1 张帆帆, 蔡元韬, 陶剑波, 等. Zn,C 引入量和煅烧温度对 ZnO/C/CeO₂ 光催化还原 Cu²⁺ 效率的影响[J]. 化学学报, **2024**, 82(8): 871-878.
- 2 Kasera N, Kolar P, Hall S G. Nitrogen-doped biochars as adsorbents for mitigation of heavy metals and organics from water: A review[J]. *Biochar*, **2022**, 4(1): 17.
- 3 Alluhaybi A A, Alharbi A, Hameed A M, et al. A novel triazole schiff base derivatives for remediation of chromium contamination from tannery waste water[J]. *Molecules*, **2022**, 27(16): 5087.
- 4 Kumar V, Dwivedi S K. A review on accessible techniques for removal of hexavalent chromium and divalent nickel from industrial wastewater: Recent research and future outlook[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2021**, 295: 126229.
- 5 Kumar V, Dwivedi S K, Oh S. A review on microbial-integrated techniques as promising cleaner option for removal of chromium, cadmium and lead from industrial wastewater[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2022**, 47: 102727.
- 6 Tastanov Y, Serzhanova N, Ultarakova A, et al. Recycling of chrome-containing waste from a mining and processing plant to produce industrial products[J]. *Processes*, **2023**, 11(6): 1659.
- 7 赵国栋, 熊卓, 赵永椿, 等. 焚烧飞灰中六价铬化合物碳热还原脱毒[J]. 化工学报, **2024**, 75(10): 3730-3741.
- 8 Brião G D V, Da Costa T B, Antonelli R, et al. Electrochemical processes for the treatment of contaminant-rich wastewater: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, **2024**, 355: 141884.
- 9 Fei Y, Hu Y H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, **2023**, 335: 139077.
- 10 张梦, 聂广泽, 仲兆祥. 宽层间距 MoS₂ 纳米片对水中重金属 Cu(II) 的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, **2024**, 40(6): 469-480.
- 11 Yang X, Ji Y, Jian M, et al. Fabrication of metal-organic frameworks macro-structures for adsorption applications in water treatment: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 354: 129376.
- 12 Wan J, Yu M, Bi W, et al. Research on chromium removal mechanism by electrochemical method from wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, 68: 106447.
- 13 Li S, Hu P, Zhang Y, et al. Comprehensive recovery of valuable elements from vanadium precipitation liquor using selective impurity removal-reduction precipitation process[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2024**, 467: 143013.
- 14 Yuan Y, Wei X, Zhu M, et al. Unravelling the removal mechanisms of trivalent arsenic by sulfidated nanoscale zero-valent iron: The crucial role of reactive oxygen species and the multiple effects of citric acid[J]. *Science of the Total Environment*, **2024**, 916: 170275.
- 15 Yuan Z, Peng A, Chu Z, et al. Sustainable remediation of Cr(VI)-contaminated soil by soil washing and subsequent recovery of washing agents using biochar supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, **2024**, 921: 171107.
- 16 Fang Y, Wen J, Zhang H, et al. Enhancing Cr(VI) reduction and immobilization by magnetic core-shell structured NZVI@MOF derivative hybrids[J]. *Environmental Pollution*, **2020**, 260: 114021.
- 17 Suazo-hernández J, Sepúlveda P, Manquían-cerda K, et al. Synthesis and characterization of zeolite-based composites functionalized with nanoscale zero-valent iron for removing arsenic in the presence of selenium from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, 373: 810-819.
- 18 Wei X, You Y, Fan Z, et al. Controllable integration of nano zero-valent iron into MOFs with different structures for the purification of hexavalent chromium-contaminated water: Combined insights of scavenging performance and potential mechanism investigations[J]. *Science of the Total Environment*, **2024**, 935: 173395.
- 19 Fu H, Li Y, Yu Z, et al. Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 393: 122481.
- 20 Regmi U, Boyer T H. Ammonium and potassium removal from undiluted and diluted hydrolyzed urine using natural zeolites[J]. *Chemosphere*, **2021**, 268: 128849.
- 21 Dosa M, Grifasi N, Galletti C, et al. Natural zeolite clinoptilolite application in wastewater treatment: methylene blue, zinc and cadmium abatement tests and kinetic studies[J]. *Materials*, **2022**, 15 (22) : 8191.
- 22 Svobodová E, Tišler Z, Peroutková K, et al. Adsorption of heavy metals on alkali-activated zeolite foams[J].

- Materials*, **2024**, 17(3): 685.
- 23 Shi Y, Wang X, Feng C, et al. Adsorption properties of natural zeolite supported by chitosan on Cd(II) in micropolluted irrigation water[J]. *ACS Omega*, **2024**, 9(1): 573-584.
- 24 Adam M R, Salleh N M, Othman M H D, et al. The adsorptive removal of chromium(VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane[J]. *Journal of Environmental Management*, **2018**, 224: 252-262.
- 25 Rudžionis Ž, Adhikary S K, Manhanga F C, et al. Natural zeolite powder in cementitious composites and its application as heavy metal absorbents[J]. *Journal of Building Engineering*, **2021**, 43: 103085.
- 26 Luo Q, Jiang D, Hou D, et al. Effective adsorption of metal ions by modified clinoptilolite zeolite from simulated radioactive solution[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2019**, 319(3): 1069-1081.
- 27 Hong M, Yu L, Wang Y, et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 359: 363-372.
- 28 Gopalakrishnan A, Asare S, Adu-boahene F, et al. Uranium adsorption by iron modified zeolite and zeolite composite membranes[J]. *Chemosphere*, **2024**, 368: 143711.
- 29 Feke K, Alula M T, Spende H, et al. Synthesis of a recoverable CuS/Fe₃O₄ composite structure with enhanced oxidase-like activity for detection of chromium(VI) [J]. *Journal of Cluster Science*, **2023**, 34(2): 1009-1018.
- 30 Ahmed A, Singh A, Padha B, et al. UV-vis spectroscopic method for detection and removal of heavy metal ions in water using Ag doped ZnO nanoparticles[J]. *Chemosphere*, **2022**, 303: 135208.
- 31 Guo Q E, Li B G, Nan L L, et al. Spatial and temporal variation of salt ions in the surface water of Shule River Valley in Gansu Province, China[J]. *Water Supply*, **2018**, 19(2): 662-670.
- 32 Wahono S K, Suwanto A, Prasetyo D J, et al. Plasma activation on natural mordenite-clinoptilolite zeolite for water vapor adsorption enhancement[J]. *Applied Surface Science*, **2019**, 483: 940-946.
- 33 Yang B, Sun G, Quan B, et al. An Experimental study of fluoride removal from wastewater by Mn-Ti modified zeolite[J]. *Water*, **2021**, 13(23): 3343.
- 34 Tamizhdurai P, Ramesh A, Krishnan P S, et al. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 287: 192-202.
- 35 Saharan P, Sharma A K, Kumar V, et al. Multifunctional CNT supported metal doped MnO₂ composite for adsorptive removal of anionic dye and thiourea sensing[J]. *Materials Chemistry and Physics*, **2019**, 221: 239-249.
- 36 Hu J, Li Y, Nan S, et al. Catalytic ozonation of nitrobenzene by manganese-based Y zeolites[J]. *Frontiers in Chemistry*, **2020**(1): 8.
- 37 Ilton E S, Post J E, Heaney P J, et al. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides[J]. *Applied Surface Science*, **2016**, 366: 475-485.
- 38 Zhuang G, Zhang Z, Sun J, et al. The structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based system aged under different temperatures[J]. *Applied Clay Science*, **2016**(124/125): 21-30.
- 39 Kanani-jazi M H, Akbari S. Quantitative XPS analysis of amine-terminated dendritic functionalized halloysite nanotubes decorated on PAN nanofibrous membrane and adsorption/filtration of Cr(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 482: 148746.
- 40 Lin X, Shen T, Li M, et al. Synthesis, characterization, and utilization of poly-amino acid-functionalized lignin for efficient and selective removal of lead ion from aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 347: 131219.
- 41 Rodriguez M, Hanon F, Devred F, et al. Mn and Co decorated biomorphic ceria fiber catalysts for soot and benzene total oxidation[J]. *Chemosphere*, **2024**, 359: 142247.
- 42 Wei X, Ke Q, Cheng H, et al. Seed-assisted synthesis of Cu-(Mn)-UZM-9 zeolite as excellent NO removal and N₂O inhibition catalysts in wider temperature window[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 391: 123491.
- 43 Song Z, Wang B, Yang W, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ through heterogeneous catalytic oxidation-absorption process using magnetic Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄ (M = Fe, Mn, Ti and Cu) catalysts with vaporized H₂O₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 386: 123883.
- 44 Choppala G, Kunhikrishnan A, Seshadri B, et al. Comparative sorption of chromium species as influenced by pH,

- surface charge and organic matter content in contaminated soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, **2018**, 184: 255-260.
- 45 Shen T, Bao H, Su W, et al. Manganese containing oxides catalytic ozonation in aqueous solution: Catalytic mechanism on acid sites[J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 282: 120053.
- 46 Zhang L, Zhang Y, Gao X, et al. Insights on the effects of pH and Fe(II) regeneration during the chromate sequestration by sulfidated zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 378: 122115.
- 47 Rivera G L D, Hernández A M, Cabello A F P, et al. Removal of chromate anions and immobilization using surfactant-modified zeolites[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2021**, 39: 101717.
- 48 Bekchanov D, Mukhamediev M, Babojonova G, et al. Anion exchange material based on polyvinylchloride and urea for the removal of chromium(VI) ions from aqueous solutions[J]. *Clean*, **2023**, 51(10): 2200411.

Research paper

Adsorption Performance and Mechanism of Chromium Adsorption by Manganese-Modified Zeolite

LI Zi-hao, SHI Jian-jun*, XIE Yan-xiong

(School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract Zeolite is a natural porous material with adsorption properties and is widely used in environmental remediation. In this study, different ratios of manganese-modified zeolites ($x\%$ Mn-NZ, $x = 1, 2, 5, 10$) were prepared by chemical precipitation method for the adsorption and transformation of low concentrations of Cr(VI) in water. The adsorption performance of manganese-modified zeolites for Cr(VI) was compared for simulated surface water with an initial chromium concentration of 0.5 mg/L under ambient conditions. The experiments showed that when the dosage of manganese-modified zeolite was 20 mg/L, the removal rate of Cr(VI) by 5% Mn-NZ reached 80.40%, and the concentration of Cr(VI) in the solution was reduced to below the national standard limit. The kinetic analysis showed that the adsorption of Cr(VI) by the manganese-modified zeolite was more in line with the quasi-secondary kinetic model ($R^2 > 0.99$), indicating that the adsorption process was dominated by chemical adsorption, and the equilibrium adsorption amount was 23.81 mg/g. By systematically evaluating the effects of pH and coexisting ions on the performance of manganese-loaded zeolites for the adsorption of Cr(VI), the results showed that the adsorption of Cr(VI) by 5% Mn-NZ remained optimal in the range of pH 6 to 9, and in the case of coexisting ions, both of them remained optimal in the pH range. It was found that 5% Mn-NZ maintained the optimum adsorption performance in the pH range of 6 to 9 and in the presence of coexisting ions. The main mechanism of Cr(VI) adsorption by Mn-modified zeolite was revealed by XPS and FT-IR analyses, in which Mn^{2+} and Mn^{3+} on the surface provided electrons to reduce Cr(VI) to Cr(III). This study provides technical support for metal-modified zeolite to remove low concentration of Cr(VI) pollution in water bodies.

Keywords Adsorption, Zeolite, Remediation, Chromium, Modified

* Corresponding author: SHI Jian-jun, E-mail: jjshi@aust.edu.cn.