

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.06.16

覆铁石英砂对 As 的固化机理及影响因素

邓天天^{1,2}, 李晗晟¹, 胡 焯¹, 施 卓¹, 吴 焯¹

(1. 河南工程学院资源与环境学院, 河南 郑州 451191;

2. 河南工程学院煤化工资源综合利用与污染治理河南省工程实验室, 河南 郑州 451191)

摘要:开展了覆铁石英砂(iron-oxide coated sand, IOCS)对水体中不同价态 As 的固化机理和影响因素的实验研究。结果表明:IOCS 对 As 的吸附去除效率随 IOCS 表面 Fe 浓度的升高而增大, 吸附量和固液分配系数均随反应时间的增加而增加, 准二级反应模型能更好地描述 As 在 IOCS 表面的吸附行为。等温吸附实验结果表明:Freundlich 的拟合效果较好, 指数 $1/n$ 随着 IOCS 表面铁浓度的增大而减小, 说明经高浓度铁盐处理过的 IOCS 对于 As 具有更强的约束能力。此外, 不同浓度的 IOCS 对 As(Ⅲ)、As(V) 的吸附容量均随着反应温度的升高而升高, 但温度对 As(Ⅲ) 的吸附效果的影响相对于 As(V) 更显著。经各浓度铁盐处理过后的 IOCS 在不同 pH 值条件下吸附去除 As(Ⅲ)、As(V) 的效果明显好于未经处理的砂质介质, 但都呈现吸附量随 pH 的升高而下降的变化趋势。

关键词:覆铁石英砂; As; 吸附机理; 等温吸附实验; 固化机理

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2017)06-0102-07

Study on curing mechanisms and influence factors of arsenic by iron oxide coated sand

DENG Tiantian^{1,2}, LI Hansheng¹, HU Ye¹, SHI Zhuo¹, WU Ye¹

(1. School of Environmental Studies, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. Henan Engineering Laboratory of Pollution Control and Coal Chemical Resources Comprehensive Utilization,
Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: A batch of experimental research was conducted to analyze the curing mechanism and influencing factors of arsenic (As) from aqueous solutions by iron-oxide coated sand (IOCS) in this paper. The results showed that: the removal efficiency of IOCS on As increased with the rise of Fe concentration on the surface of IOCS, adsorption and solid-liquid distribution coefficients increased with the increase of reaction time. The pseudo-second-order model can better describe the adsorption behavior of As on the surface of the IOCS. The isothermal adsorption test results showed that the fitting effects of Freundlich model were better and the index $1/n$ decreased with the increasing with the Fe concentration on the surface of IOCS, which indicated that IOCS treated with high concentration of iron salt had stronger constraint for arsenic. In addition, different concentration of IOCS on the adsorption capacity of As(Ⅲ) and As(V) increased with the rise of reaction temperature and, while the temperature had a more significant effect on As(Ⅲ) than on As(V). The IOCS treated with different iron salt under different pH values had significantly better capacity of adsorption removal of As(Ⅲ), As(V) than the untreated sandy media, but both showed the tendency that the adsorption capacity decreased with the increase of pH.

Key words: iron-oxide coated sand; As; adsorption mechanism; isothermal adsorption test; curing mechanism

基金项目:河南工程学院博士基金(D2016013);河南省科技攻关项目(122102310444)

作者简介:邓天天(1987—),女,讲师,博士研究生,主要从事地下水及土壤重金属污染治理研究。E-mail:280233394@qq.com

在水处理工艺过程中,石英砂作为常见的普通滤料之一,以其价格低廉、机械性能好的优势而得到广泛应用。相关实验结果表明,铁盐在中性及弱碱性环境中均能生成具有相对较高比表面积和表面电荷的铁氧化物,而对砷产生良好的固定效果^[1-2]。近几年来,在石英砂表面负载氧化铁以处理含重金属的饮用水和工业废水的相关研究逐渐成为热点。这种新的改性材料不仅具有普通石英砂的滤料截留功能,还能克服铁氧化物本身带来的固液难分离的问题。

覆铁石英砂(iron-oxide coated sand, IOCS)一般采用氢氧化铁沉淀和铁盐溶液加热两种负载方法制备。由于表面多羟基金属水合氧化物的形成,使 IOCS 可以通过离子交换吸附作用去除水中的铜^[3]、铅、锌、铬、镉等阳离子重金属。对采用 IOCS 处理以酸根形式存在的重金属(如 CrO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , AsO_4^{3-})的研究,多侧重于去除效果及影响因素,并未对 IOCS 进行细化的表征,吸附过程中的扩散模式以及热动力学研究亦鲜见报道。

地下水砂质含水层由于相对含黏土矿物少,孔隙度大,而往往成为砷富集迁移的载体来源。含水层主要以细砂为主,细砂主要成分为 SiO_2 ,与市面上常见的石英砂在成分组成上较为类似,各项理化性质也比较接近,因此,若能在含水层砂上负载一层铁膜,就能有效地对砷加以固定,防止其进一步迁移转化。本文以石英砂为载体,采用氯化铁溶液加热负载法制备 IOCS,对 IOCS 的表面形态以及元素组成进行表征,探讨 IOCS 吸附除砷的效果以及砷在 IOCS 表面的吸附动力学模型、吸附机理,旨在为高砷地下水的原位修复提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

奥利龙 868 酸度计,UNICO2100 可见分光光度计,AFS-830 双道氢化物发生原子荧光光谱仪,THZ-82A 水浴恒温振荡器。

1.2 实验试剂

主要试剂(均为优级纯): $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (1+3) HCl, 10% 盐酸羟胺溶液, 缓冲溶液, 0.5% 邻菲罗啉水溶液, 饱和醋酸钠溶液, As_2O_3 , Na_3AsO_4 , 3% 盐酸, 5% 硫脲-5% 抗坏血酸溶液, 0.5% 氢氧化钾-2% 硼氢化钾溶液。

1.3 IOCS 的制备

用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度分别为 100, 200, 500, 1000 的 Fe^{3+} 溶液。选取山西高砷地下水地区的含水层砂土介质,先用 pH = 1 的 HCl 溶液浸泡 24 h,

用双蒸水洗净后在 110℃ 高温下烘干。分别取 5 份 80 g 的砂土与 80 ml 不同浓度的 Fe^{3+} 溶液混合置于烧杯中,煮沸近干(期间不断搅拌),再转入烘箱干燥,过 0.45 mm 筛,低温干燥保存^[4]。利用环境扫描电镜(连有能谱扫描,Quanta200,荷兰)对 IOCS 及未经 Fe^{3+} 溶液处理的空白对照砂进行了形貌分析和点成分分析。

1.4 动力学实验

分别移取 20 mL 初始浓度均为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)溶液与 2.0 g 事先准备好的 IOCS 混合装入 50 mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,封好,置于恒温振荡摇床箱中,在 25℃ 的温度下震摇预定时间后,取上清液测定溶液中剩余 As 浓度。

1.5 等温吸附实验

在兩批各 7 个 50 mL 的聚四氟乙烯塑料瓶中分别加入 2.00 g 已制备好的 IOCS 和 pH = 7 的初始浓度分别为 100、200、500、1 000、1 500、2 000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)溶液 30 mL,通入 N_2 驱氧后密封,置于 25℃ 恒温水浴锅中避光震荡 24h 后,静置取上清液测定溶液中剩余 As 浓度。

1.6 温度对 IOCS 固砷的影响实验

分别移取 20 mL 初始浓度均为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)溶液与 2.0 g 事先准备好的 IOCS 混合装入 50 mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,封好,置于恒温振荡摇床箱中,分别在 20℃、30℃、50℃ 的温度下震摇,24 h 后取上清液过滤测试。

1.7 pH 对 IOCS 固砷的影响实验

分别移取 20 mL 初始浓度均为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)溶液与 2.0 g 事先准备好的 IOCS 混合装入 50 mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,调节溶液 pH 值分别为 3、4、5、6、7、8、9、10,封好,置于恒温振荡摇床箱中,在 25℃ 温度下震摇 24 h 后取上清液过滤测试。

2 结果与讨论

2.1 IOCS 的表征

从图 1 可以看出,随着铁溶液初始浓度的增加,与未经处理的砂粒表面相比,IOCS 表面白色颗粒物逐渐增多,表面粗糙。而 IOCS 上表面呈现出颗粒大小不均一的白色粒团,且随着加入的铁溶液浓度的升高,颗粒物上铁的质量比逐渐提高,粒团开始形成叠加。据研究,铁在 IOCS 表面以氧化铁形式存在,此制备条件下主要以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 形态存在^[5-6];石英砂的外形特征和由机械作用形成的部分坑穴能够为 Fe 的负载提供一定的空间和可能性,使其比表面积提高 5~10 倍,吸附容量大大增加;等

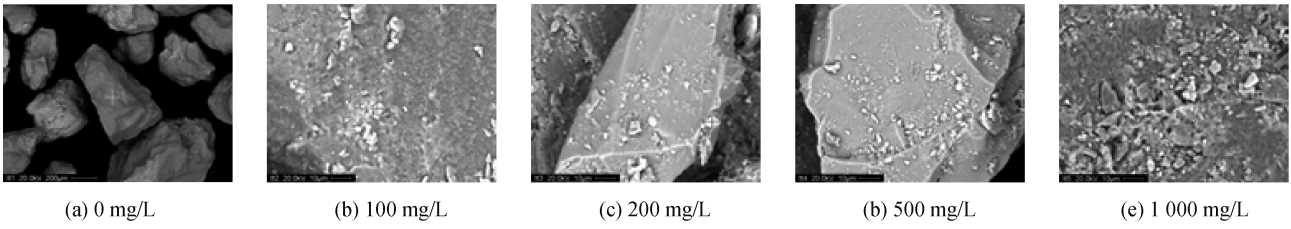


图1 空白对照砂和不同浓度 IOCS 的电镜扫描图

电点的 pH 值提高,使 IOCS 在中性条件下表面带正电荷,有利于其对带负电物质的吸附。能谱图中高含量的 Cl^- 主要源于 Fe 的水解。

2.2 IOCS 对 As 的吸附动力学实验及拟合分析

反应动力学模型对于研究吸附介质对砷的吸附及在地球化学过程中的转化具有重要的意义。由于自然界存在的矿物成分一般比较复杂,若要一一反映这些基团的吸附机制和特征,需要的参数相对较多,这样会加大模型的自由度和数据拟合的难度。本文选择 Elovich 方程和 Freundlich 修正方程(双常数速率方程)以及能够较好表达复杂吸附过程的准二级反应动力学方程,并将反映内部扩散的粒内扩散速率模型作为备选模型,对实验数据进行一元线性回归分析。各方程的吸附动力学实验结果见图 2。

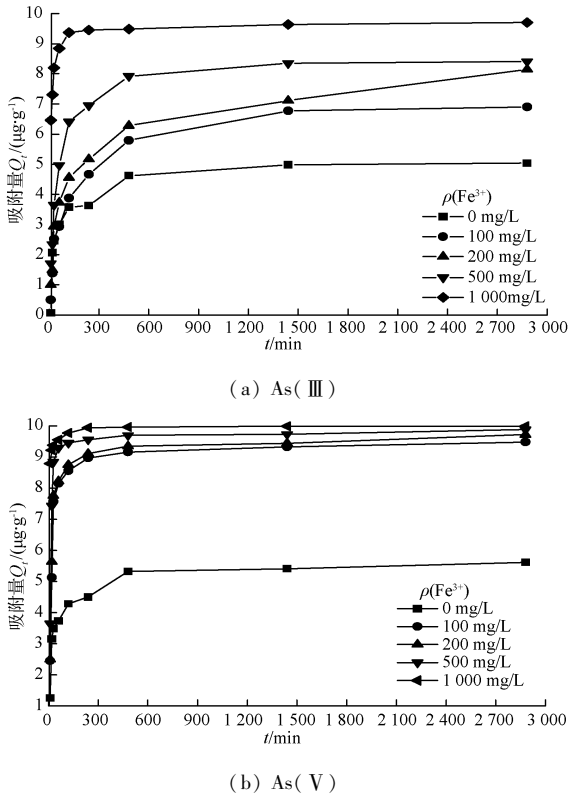


图2 不同浓度 IOCS 对 As 的吸附量与反应时间的关系

从图 2 可以看出,As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)在各浓度 IOCS 上的吸附速率呈现相同的趋势,在初期较快,但是 480 min 以后,随着反应时间的进行,吸附逐渐达到平衡,反应速率变慢,且铁含量越高,达到平衡所需的时间越短。各浓度 IOCS 砷的最大吸附能力

见表 1。

表1 不同浓度 IOCS 对 As 的最大吸附量

$\rho(\text{Fe}^{3+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	最大吸附量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	As(Ⅲ)	As(Ⅴ)
0	5.04	5.62
100	6.90	9.48
200	8.15	9.72
500	8.41	9.88
1 000	9.70	9.99

由图 3 可以看出,固液分配系数 K_d 与 IOCS 浓度成正比关系,且随着时间的增加系数逐渐增大,但低浓度 IOCS 的 K_d 值变化较小,这主要是由于固体表面吸附的 As 含量相对于溶液中剩余 As 含量较小。而高浓度 IOCS 表面上的 As 覆盖率变低,未达到吸附饱和,溶液中 As 的剩余浓度较低,故 K_d 值增加的速率较快。实验数据表明,砂土介质及 IOCS 对 As(Ⅲ)的吸附容量及速率均小于 As(Ⅴ)。

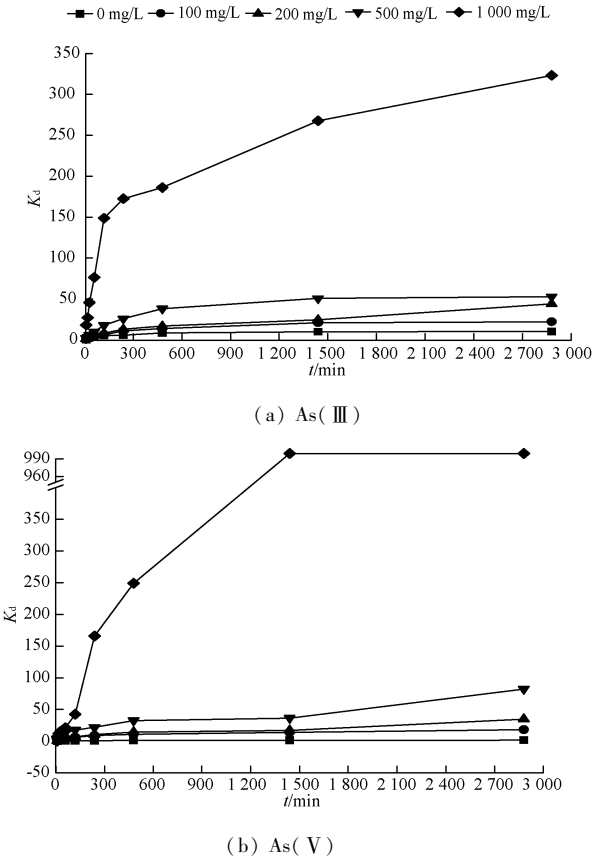


图3 不同浓度 IOCS 对 As 的固液分配系数 K_d 与反应时间的关系

根据 4 种模型分别对 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)在不同浓度 IOCS 表面的吸附动力学数据进行整体拟合分析,计算出动力学方程的函数值,所得各拟合动力学方程式及参数见表 2。

拟合结果表明,各动力学方程对 As(Ⅲ)的拟合效果均好于 As(Ⅴ)。准二级反应动力学方程对吸附过程的拟合效果最好。Freundlich 修正方程对 As(Ⅲ)的拟合较差,出现与 Elovich 相同的初始速率呈现负值的情况,与实际情况不符,因而不做反应方程,但其对 As(Ⅴ)的吸附过程拟合要好于 As(Ⅲ),可决系数较高。由方程式可知,速率常数 k 降低,则 $1/m$ 增大; $1/m$ 降低,则 k 增大。各浓度 IOCS 对 As(Ⅴ)吸附过程的初始速率常数随 Fe 浓度的升高呈现递增的趋势,而与 $1/m$ 则呈负相关,这与实际情况相符。

准二级反应动力学方程反映的是最大吸附量和 50% 吸附量的耗时,因此一般对吸附初始阶段的拟合效果较差,对反应一定阶段之后的拟合效果较好。从图 2~3 可以看出,吸附反应在初始阶段进行较快,在反应进行 10 min 后进行第一次取样时,各溶液中砷的含量已经大幅减少,计算得出各浓度 IOCS 对 As(Ⅲ)的平衡吸附量分别为:5.290,6.332,7.592,8.152,9.620 $\mu\text{g/g}$;各浓度 IOCS 对 As(Ⅴ)的平衡吸附量为 6.09,10.165,10.799,10.023,10.930 $\mu\text{g/g}$ 。As(Ⅲ)完成 50% 的吸附量所用的时间分别为:58.58,56.51,55.24,39.76,5.14 min;As(Ⅴ)完成 50% 的吸附量所用的时间分别为:33.98,28.89,29.60,15.75,1.39 min。

由一级反应动力学方程修正推导的 Elovich 方程和 Freundlich 方程对本实验的拟合效果都不佳,这是由它们的方程特性决定的。相对准二级反应的力学方程而言,前两种模型更适合于反应前期的拟合,而这里的前期指反应开始的短时间内。一般而言,溶质在固相介质表面的吸附过程主要经历两个

过程:①溶质由溶液本体经固液界面膜迁移到吸附剂表面(又称外部扩散),在此发生离子交换、静电吸附、表面络合等外层结合作用;②溶质由吸附剂表面向吸附剂内部扩散(又称离子内扩散),被吸附粒子向结合作用更紧密的吸附位迁移,发生共价键结合的化学吸附,并可能发生沉淀反应等慢速过程。

Manning 等^[7]认为,外部扩散速率比离子内部扩散快一个数量级,吸附速率由以上过程中的反应速率和扩散速率共同决定,因此在吸附的初始阶段,吸附剂表面有大量剩余吸附位,吸附量的增大由离子交换、表面络合等快速的外层吸附作用引起,因此吸附速率较快。随着吸附反应的继续进行,吸附剂表面的吸附点位被占据,慢速的吸附剂内部分配作用对吸附量的贡献增大,吸附速率变慢。但快速吸附和慢速吸附对于不同的元素有很大的差异。

研究发现,各浓度 IOCS 对砷的吸附呈分段趋势。这与石荣等^[8]先前的研究结果一致,即将 Elovich 分段可以提高拟合程度,且充分反映吸附过程的阶段性。这主要是由于被吸附在非交换性点位上的砷酸根离子阻碍了其他砷酸根离子被吸附到交换性点位上,从而使其在表面的扩散速率受到影响。土壤胶体为双电层结构,水解的 Fe 与之共同形成了以正电荷为主的垫层结构,带负电的砷酸根离子很快通过双电层达到带正电胶体表面,减少了点位离子层与扩散层之间的电势差,当其方向发生逆转时,会形成反离子层,阻碍砷酸根的进一步扩散。因此,在吸附开始时期,扩散系数和吸附速率都比较大,随着时间延长,逐渐趋于平衡。

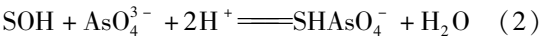
本实验所使用 IOCS 用 FeCl_3 加热负载制备,因而对 As 的吸附主要依赖于表层 Fe 的水解和砂土介质自身的吸附作用。Kundu 等^[9]认为,砷的吸附行为主要是由于含砷离子与矿物表面 Fe 原子四周的 OH—等配位体发生交换的结果。

表 2 不同浓度 IOCS 对 As 的吸附动力学模型方程描述

类别	$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Elovich 方程 $q_e = a + b \ln t$	Freundlich 修正方程 $\ln q = \ln k + 1/n \cdot \ln t$	准二级反应动力学方程 $1/q_t = (1 + T/t)/q_e$
As(Ⅲ)	0	$q_e = 0.72151 \ln t - 0.15982$	$\ln q = 0.21262 \ln t + 0.11466$	$1/q_t = 11.07512/t + 0.18885$
	100	$q_e = 1.11737 \ln t - 1.53039$	$\ln q = 0.33813 \ln t - 0.48248$	$1/q_t = 8.92398/t + 0.15791$
	200	$q_e = 1.19869 \ln t - 1.35114$	$\ln q = 0.30692 \ln t - 0.16895$	$1/q_t = 7.27582/t + 0.13172$
	500	$q_e = 1.26652 \ln t - 0.63375$	$\ln q = 0.27174 \ln t + 0.25449$	$1/q_t = 4.87789/t + 0.12267$
	1000	$q_e = 0.52495 \ln t + 6.13482$	$\ln q = 0.06315 \ln t + 1.84462$	$1/q_t = 0.53748/t + 0.10395$
As(Ⅴ)	0	$q_e = 0.64081 \ln t + 0.86369$	$\ln q = 0.19244 \ln t + 0.36885$	$1/q_t = 5.57908/t + 0.16406$
	100	$q_e = 1.04871 \ln t + 2.34998$	$\ln q = 0.17514 \ln t + 1.08904$	$1/q_t = 2.84197/t + 0.09837/t$
	200	$q_e = 0.99122 \ln t + 2.93521$	$\ln q = 0.17023 \ln t + 1.14056$	$1/q_t = 2.74144/t + 0.09626/t$
	500	$q_e = 0.74814 \ln t + 4.91751$	$\ln q = 0.11031 \ln t + 1.57162$	$1/q_t = 1.57174/t + 0.09977/t$
	1000	$q_e = 0.19661 \ln t + 8.94961$	$\ln q = 0.02069 \ln t + 2.16082$	$1/q_t = 0.14029/t + 0.10077$

注: q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻固体颗粒表面吸附污染物的浓度; T 为总的平衡时间; t 为反应时间; a 、 b 分别为方程相关参数; $\frac{1}{n}$ 为吸附非限制性度。

由前期的实验结果可以推断,As(Ⅲ)在吸附剂上的吸附分为内外双层吸附两个阶段。首先发生物理吸附,IOCS 表面会对具有极性的 H_3AsO_3 分子产生吸附,形成外圈型表面络合物,由于负载了铁氧化物的石英砂表面坑穴结构的存在,使其吸附能力优于酸洗空白的 SiO_2 ,吸附过程较快,但是此种结合并不稳定,随着外部条件的变化会被解吸下来;同时也发生静电吸附。IOCS 表面产生的正电荷,由于静电作用使吸附显著增强,对 H_2AsO_3^- 产生静电吸附,使得反应向右进行,而后同时 As(Ⅲ)由吸附剂表面向矿物内部扩散,向结合作用更加紧密的吸附位迁移,发生共价键结合的化学吸附,形成内圈型表面络合物,即专属吸附,但这个过程相对较慢^[10]。吸附作用的产生主要是 IOCS 的氧化物活性表面,专性吸附的产生主要是含砷离子通过与氧化物表面活性表面上的羟基或水合基团发生配位体交换而产生的。两个阶段同时进行,由外及里,先快后慢,但内圈型表面络合物比外圈型结合更加稳定^[11]。而砷酸 H_3AsO_4 的电离常数分别为 2.24,6.76,11.60 时,在 $\text{pH}=4.0\sim 10.0$ 的常见水体中,主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 阴离子形态存在。IOCS 在溶液中发生表面 Fe 的水解,表面带正电荷,因此在酸性及近中性条件下可以通过静电作用吸附砷^[12-13],同时在碱性条件下对 As(V)的吸附仍然存在并且相当可观(65%以上)。这主要是因为吸附质在水合金属氧化物的表面吸附力,本质上是通过共用不同配位数的吸附质的 O 原子与固体表面上的 O 原子形成结合力,随着 pH 值的增加,反应向右移动,表面配合反应逐渐克服同性电荷相斥的静电作用,使得吸附作用增强。由此可推测,IOCS 对 As(V)的吸附反应过程如下:



式中,SOH 为 IOCS 表面的活性吸附点位。

2.3 IOCS 对 As 的等温吸附实验及拟合分析

不同浓度 IOCS 对 As 的等温吸附最大量及吸附速率与初始浓度的关系见图 4。从图 4 可以看出,随着 As 起始浓度 ρ_0 的增加,各浓度条件下制备的 IOCS 对砷的吸附量逐渐增加,但砷的吸附量增加幅度随着起始浓度的增加而逐渐降低,即吸附率在下降。这主要是因为在一一定的条件下,IOCS 对砷离子的吸附点位是一定的,随着砷加入量的增加,固体表面可被利用的点位逐渐减少,单分子层吸附饱和,所以增幅逐渐减小。且还可以看出,As 的去除率与 IOCS 的浓度呈现正相关的趋势,As(Ⅲ)的去

除率低于 As(V)的去除率。

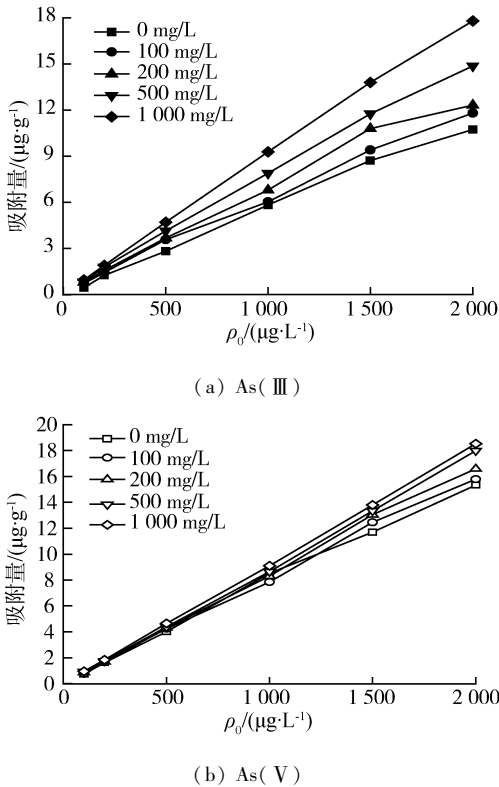


图 4 不同浓度的 IOCS 对 As 吸附量与 As 初始浓度 ρ_0 之间的关系

根据朗格缪理论,被吸附的分子或离子有一定的时间可以停留在活性中心上,然后又脱离吸附剂,原本被吸附的 As(Ⅲ)和 As(V)可以脱离固体表面,这就意味着溶液内 IOCS 和 As 之间存在着一定的平衡关系。当整个 IOCS 表层的吸附速度与解吸速度相等时,吸附达到平衡状态。通过方程计算可得 IOCS 对 As 的吸附能力随着铁浓度的增加逐渐升高,以经 100 mg/L 处理过的 IOCS 为例,其对 As(Ⅲ)和 As(V)的最大吸附量分别达到 14.8 mg/g,16.57 mg/g,表明 IOCS 对溶液内的 As 有较强的固定能力,而方程中的 b 与吸附能力有关, $1/b$ 越大,表明吸附能力越强,由表 2 可以看出,IOCS 对 As 的吸附能力随着表面 Fe 浓度的增大而增大。

Freunlich 方程中 k 为系数, $1/n$ 为指数。 k 与溶液中的最大吸附量有关,可作为吸附强度的指标,决定曲线的形状; $1/n$ 反映吸附的非线性度,即吸附强度, $1/n$ 越大,表示土壤的约束力越弱。需要指出的是,Freunlich 方程的 k 值是最大吸附量有关的常数,而本身并非最大吸附值。

根据吸附等温方程对各浓度 IOCS 的拟合结果,选取 Freunlich 方程作为最佳吸附模型,分别将系数 $\lg k$ 和 $1/n$ 带入表达式可得各浓度 IOCS 对砷的等温吸附模型,见表 3。

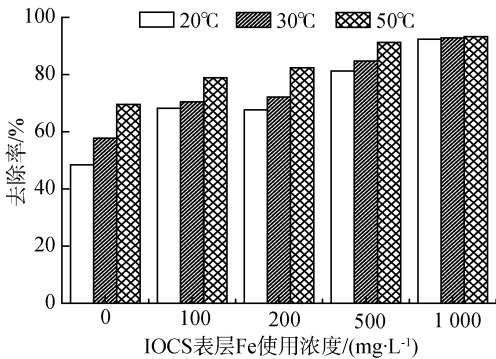
表3 不同浓度 IOCS 对 As 的 Freunlich 等温吸附方程

$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Freunlich 方程模型	
	As(Ⅲ)	As(V)
0	$Q = 0.011 \cdot \rho^{1.03}$	$Q = 0.036 \cdot \rho^{1.01}$
100	$Q = 0.066 \cdot \rho^{0.77}$	$Q = 0.047 \cdot \rho^{0.98}$
200	$Q = 0.084 \cdot \rho^{0.76}$	$Q = 0.075 \cdot \rho^{0.94}$
500	$Q = 0.203 \cdot \rho^{0.69}$	$Q = 0.107 \cdot \rho^{0.93}$
1000	$Q = 0.38 \cdot \rho^{0.63}$	$Q = 0.217 \cdot \rho^{0.79}$

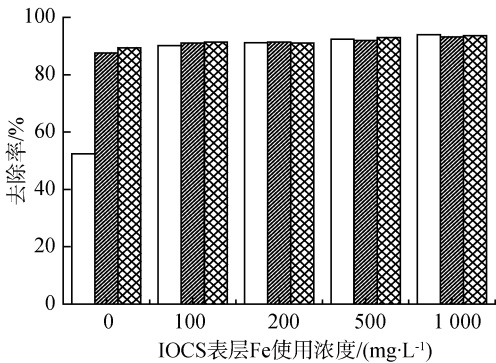
由表3可以看出,指数1/n随着IOCS表面的Fe浓度增大而减小,说明高浓度处理过的IOCS对于As具有更强的约束能力,当As被固定在介质颗粒表面之后,不易脱离下来,因此迁移性也会随之降低。

2.4 温度对 IOCS 吸附 As 效率的影响

本实验主要考察3种温度下不同浓度IOCS吸附As的动力学及等温吸附型态。从图5可以看出,在反应温度分别为20℃,30℃和50℃的初始条件下,不同浓度的IOCS对As(Ⅲ)、As(V)的吸附量均随着反应温度的升高而升高。其中,温度对As(Ⅲ)的吸附效果影响相对As(V)更为显著。



(a) As(Ⅲ)



(b) As(V)

图5 温度对不同浓度 IOCS 吸附 As 的效率影响

在前期的实验中可知,准二级反应动力学模型能够较好地拟合As在IOCS表面的反应过程,在此引入模型研究3种温度下的反应动力学,拟合结果见表4。

表4 准二级反应动力学模型随温度变化参数

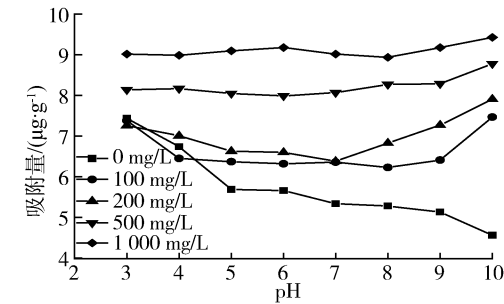
T/K	α	k	R ²
293	0.001 1	0.008	0.995
303	0.009 7	0.011	0.993
323	0.009 4	0.015	0.990

注:α为指前因子。

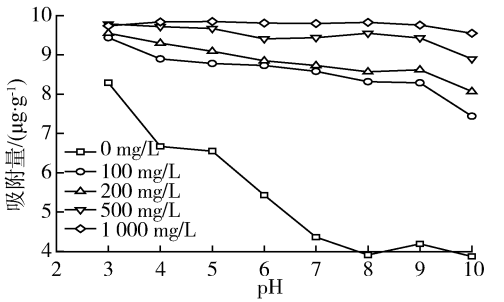
由表4可以看出,随着反应温度的升高,反应速率常数也逐渐增大,据此可以推断,IOCS对As的吸附属于吸热反应。根据不同温度下As吸附动力学的相关实验数据,以lnk对1000/T做一条直线,则所得直线的斜率为IOCS对As的吸附活化能E_a。由于该反应并不属于基元反应,所求出的E_a只是表观活化能,因而判定,IOCS吸附As的反应是温度轻度敏感,这与实验结果所得数据相符。

2.5 pH 对 IOCS 吸附 As 效率的影响

不同浓度IOCS在不同pH值条件下吸附去除As(Ⅲ)、As(V)的效果见图6,在不同的pH值范围内(3~10),其吸附去除As的效果明显好于未经处理的砂质介质。



(a) As(Ⅲ)



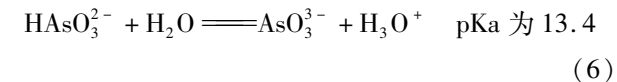
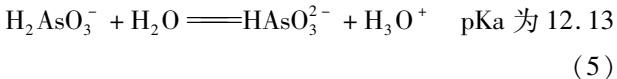
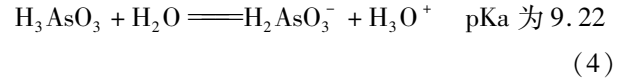
(b) As(V)

图6 pH 对不同浓度 IOCS 吸附 As 的效果

由图6可以看出,原砂土介质对As(Ⅲ)、As(V)的吸附量随pH值的变化趋势相同,吸附量均呈现随pH的升高而下降的变化趋势,可见零点电荷对矿物的吸附具有重要的意义。当水中pH低于零点电荷点PZC时,矿物具有吸附阴离子的能力,会对H₂AsO₃产生较强吸附,而当水中pH值高于PZC时,矿物具有吸附阳离子的能力,基本不对阴离子产生吸附,只能对H₃AsO₃分子产生表面极性吸

附,形成并不牢固的外圈型表面络合物。因此,砂土矿物对 As 的吸附能力依赖于矿物本身的 pH 值零电荷点和溶液的 pH 值。

As 的吸附行为主要是含砷离子与矿物表面 Fe 原子四周的 OH—等配位体发生交换的结果。在水溶液中,亚砷酸的平衡方程及电离常数 pKa 如下:



由上式可以看出,随着 pH 值的升高, H_3AsO_3 解离度增加,生成大量表面带负电的亚砷酸盐,它们与溶液中的 OH—等配位体发生交换,因而使得吸附量增加。

FeCl_3 在水解过程中形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 颗粒物表面的净电荷为正电荷,这种正电荷的数量受水的 pH 值的影响,而 As(V) 在水源中主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 两种阴离子的形式存在,相对带负电,能通过表面络合作用吸附于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 颗粒物上。新生态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体吸附 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 或者与其发生共沉淀作用,从而达到去除 As(V) 的目的。pH 值的增加减少了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体表面的正电荷吸附位点,减弱了对带负电荷的 H_2AsO_4^- 离子的吸附作用;此外,OH⁻ 是很强的配合基,容易与 H_2AsO_4^- 竞争吸附位点,原水 pH 值的增高,提高了水中 OH⁻ 的浓度,减弱了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体对砷酸盐的吸附效果。

有研究发现,在 pH 值为 6~10 时,As(V) 主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 存在^[14];随着 pH 升高, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的表面能降低,当 pH 超过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的零点电位($\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.9$)时,其粒子表面带有负电荷,不利于吸附水中带负电的砷离子形态。

3 结 论

a. IOCS 对 As 的吸附性能较好,且对 As(V) 的去除率大于 As(Ⅲ)。去除率和固液分配系数都随着 Fe 浓度的增加而增加。

b. IOCS 对阳离子重金属的高效处理能力主要源于其表面发生的离子交换吸附作用,而对于不同价态的 As,准二级反应动力学模型能更好地描述其在 IOCS 表面的吸附过程。As(Ⅲ)在 IOCS 表面的吸附经历了表面的物理吸附和静电吸附以及由吸附剂表面向矿物内部扩散两个阶段;IOCS 对 As(V)

的吸附可能是静电非专性吸附及配位络合专性吸附作用的共同结果,并且配位络合的专性吸附是主要吸附方式。

c. 等温吸附平衡试验则表明 Freundlich 方程的拟合效果较好。不同浓度的 IOCS 对 As(Ⅲ)、As(V) 的吸附容量均随着反应温度的升高而升高。其中,温度对 As(Ⅲ)的吸附效果影响相对 As(V)更为显著。不同浓度 IOCS 在不同 pH 值条件下吸附去除 As(Ⅲ)和 As(V)的效果明显好于未经处理的砂质介质,但都呈现吸附量随 pH 值的升高而略微下降的变化趋势。

参考文献:

[1] 许光眉,施周,邓军. 石英砂负载氧化铁的表征及其除砷吸附性能研究[J]. 环境科学学报,2006,26(4):607-612. (XU Guangmei, SHI Zhou, DENG Jun. Characterization of iron oxide coated sand and its adsorption properties in antimony removal [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(4): 607-612. (in Chinese))

[2] 杨鸿艺,秦荷杰,关小红. 氧气对零价铁去除三价砷过程的影响及其机制[J]. 水资源保护,2017,33(5):164-169. (YANG Hongyi, QIN Hejie, GUAN Xiaohong. Influence of oxygen on arsenite removal with zerovalent iron and involved mechanisms [J]. Water Resources Protection,2017,33(5):164-169. (in Chinese))

[3] DING M, JONG B S, ROOSENDAL S J, et al. XPS studies on the electronic structure of bonding between solid and solutes: Adsorption of arsenate, chromate, phosphate, Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions on amorphous black ferric oxyhydroxide [J]. Geochemical et Cosmochemical Acta, 2000,64:1209-1219.

[4] 许光眉. 石英砂负载氧化铁 (IOCS) 吸附去除砷、磷研究[D]. 长沙:湖南大学,2006.

[5] 黄自力,胡岳华,徐兢. 涂铁石英砂的制备及其对砷的吸附[J]. 污染防治技术,2003,16(4):13-16. (HUANG Zhili, HU Yuehua, XU Jin. Preparation of iron oxide coated sand and adsorption of As [J]. Pollution Control Technology,2003,16(4):13-16. (in Chinese))

[6] 黄自力,胡岳华,徐兢. 氧化铁对石英砂表面改性的研究[J]. 应用化工,2003,32(4):23-26. (HUANG Zhili. HU Yuehua, XU Jin. Study on surface modification of quartz sand with iron oxide [J]. Applied Chemical Industry,2003,32(4):23-26. (in Chinese))

[7] MANNING B A, GOLDBERG S. Adsorption and stability of arsenic (Ⅲ) at the clay mineral-water interface [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 2005-2011.

(下转第 120 页)

- [5] KASSEM A, IMRAN J. Simulation of turbid underflow generated by the plunging of a river[J]. *Geology*,2001 ,29 (29) :655-658.
- [6] FEMANDEZ R,IMBER G J. Time-varying underflow into a continuous stratification with bottom slope[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*,2008,134(9) :1191-1198.
- [7] 中国科学院水利电力部水利水电科学研究院河渠研究所. 异重流的研究和应用[M]. 北京:水利电力出版社, 1959.
- [8] WANG Z, YU G, HUANG H, et al. Gender of large river deltas and parasitizing river [J]. *International Journal of Sediment Research*,2012,27(1) :18-36.
- [9] HUANG H,IMRAN J,PIRMEZ C. Numercial modeling of poorly sorted depositional turbidity currents [J]. *Journal of Geophysical Research*,2007,112(C1) :1-15.
- [10] UNGARISH M. On gravity currents in a linearly stratified ambient: a generalization of Benjamin stesdy-state propagation results[J]. *Journal of Fluid Mechanics*,2006, 548:49-68.
- [11] BAINES P G Mixing in flows down gentle slopes into stratified environments[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2001,443:237-270.
- [12] DAI A. Experiments on gravity currents prapagating on different bottom slopes[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2013,731:117-141.
- [13] 贺治国,林挺,赵亮,等. 异重流在层结与非层结水体中沿斜坡运动的实验研究[J]. *中国科学:技术科学*, 2016,46 (6) :570-578. (HE Zhiguo, LIN Ting, ZHAO Liang, et al. Experiments on gravity currents down a ramp in unstratified and linearly stratified salt water environments[J]. *Science China Technological Sciences*, 2016,46(6) :570-578. (in Chinese))
- [14] KATE S,SUTHERLAND B R. Particle-laden flow down a slope in uniform stratifition [J]. *Journal of Fluid Mechanics*,2014,755:251-273.
- [15] SIMPSON J E. Gravity currents in the labortatory, atmosphere, and ocean [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*,2003,14(1) :213-234.
- [16] SAMOTHRAKIS P,COTEL A J. Propagation of a gravity current in a tuo-layer stratified environment[J]. *Journal of Geophysical Research*,2006,111(C1) :281-291.
- [17] 范家骅. 浑水异重流水量掺混系数的研究[J]. *水利学报*,2011,42(1) :19-26. (FAN Jiahua. Studies on water entrainment coefficient of turbid density currents [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*,2011,42(1) :19-26. (in Chinese))
- [18] 王睿禹,GARCIA M,PARKER G. 异重流卷吸系数和运行距离的初步探讨[J]. *泥沙研究*,2015 (6) :6-13. (WANG Ruiyu,GARCIA M,PARKER G. Study on water entrainment coefficient and travel distance of density current[J]. *Journal of Sediment Research*,2015 (6) :6-13. (in Chinese))
- [19] PAKER G, GARCIA M, FUKUSHIMA Y, YU W. Experiments on turbidity currents over an erodible bed [J]. *Journal of Hydraulic Research*,1987,25(1) :123-147.

(收稿日期:2017-01-11 编辑:彭桃英)

(上接第 108 页)

- [8] 石荣. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. *土壤通报*, 2007,38(3) :584-588. (SHI Rong. A review of arsenic adsorption onto mineral constitutions in the soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*,2007,38(3) :584-588. (in Chinese))
- [9] KUNDU S,GUPTA A K. Adsorptive removal of As(Ⅲ) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models [J]. *Separation and Purification Technology*,2012,52:165-72
- [10] MARKUS B, CHRISTIAN B. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soil sand sediments[J]. *Science of the Total Environment*,2006, 354:179-190
- [11] HSU J, LIN C, LIAO C. Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of as(V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design[J]. *Chemosphere*,2008,72:1049-1055.
- [12] 王强,卜锦春,魏世强,等. 赤铁矿对砷的吸附解析及氧化特征[J]. *环境科学学报*,2008,28(8) :1612-1617. (WANG Qiang, BU Jinchun, WEI Shiqiang, et al. Characteristics of isothermal adsorption and desorption, and oxidation of As (Ⅲ) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2008,28(8) :1612-1617. (in Chinese))
- [13] JIA Y F, XU L Y, WANG X, et al. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite [J]. *Cosmochim Acta*, 2007,71(7) :1643-1654
- [14] HORNEMAN A, van GEEN A, KENT D V, et al. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part 1: evidence from sediment profiles[J]. *Geochemical et Cosmochemical Acta*,2004,68:3459-3473.

(收稿日期:2016-12-15 编辑:彭桃英)