

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.02.018

改性陶土颗粒吸附砷的实验研究

赵 莹^{1,2}, 张振亚², 陈荣志², 陆轶峰^{1,2}

(1. 云南大学生命科学学院, 云南 昆明 650091; 2. 日本筑波大学生命环境科学研究科, 日本 筑波 305-8572)

摘要 :以赤玉土为骨料烧制陶土材料,经 FeCl_3 溶液浸渍及热处理改性后制备成新型的改性陶土颗粒吸附剂,对其表面特征及除砷性能进行初步研究。BET 测定得出该吸附剂比表面积为 $36.493 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容量为 0.070 mL/g 。SEM-EDX 显示吸附剂表面有大量铁、氧元素分布,对比该吸附剂和 HCl 溶液改性吸附剂表面的微观数码照片及 3D 影像图,表明该吸附剂表面存在大量铁氧化物,该吸附剂在中性 pH 范围内有良好吸附除砷能力,共存的氟离子、磷酸根离子对除砷效果有不同程度的竞争影响,碳酸根离子对除砷效果无显著影响;Freundlich 等温线方程能较好地拟合 As(V) 的吸附过程 ($R^2 = 0.9927$)。吸附平衡时的饱和吸附容量可达 43.491 mg/g 。低成本高效的改性陶土颗粒应用于实际的砷吸附处理,具有较好的应用前景。

关键词 :改性陶土颗粒;除砷材料;吸附材料;吸附容量;铁氧化物

中图分类号:X506 文献标识码:A 文章编号:1004-6933(2012)02-0072-05

Experimental research on arsenic adsorption by modified ceramic granule

ZHAO Ying^{1,2}, ZHANG Zhen-ya², CHEN Rong-zhi², LU Yi-feng^{1,2}

(1. School of Life Sciences, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8572, Japan)

Abstract :The modified ceramic granule (MCG), which is a novel adsorbent for arsenic removal, was developed with a mixture of akadama mud, wheat starch, and Fe_3O_4 , and modified using FeCl_3 solution. The characteristics and adsorption properties of this adsorbent were studied in detail. The BET of MCG was $36.493 \text{ m}^2/\text{g}$, and its pore volume was 0.070 mL/g . The SEM-EDX result showed that iron oxide was widely formed on the surface of MCG. The micro digital photos and 3D images of this adsorbent, compared with those of HCl-MCG, also indicated that a large amount of iron oxide was formed on the surface of the adsorbent. The adsorbent could be successfully used for arsenic removal in neutral pH ranges. The commonly presented fluoride and phosphate ions had different competing effects on arsenic removal, while carbonate had no significant effect. The Freundlich isotherm equation fit well with As(V) adsorption ($R^2 = 0.9927$). The maximum adsorption capacity for As(V) was 43.491 mg/g . This cost-effective MCG has promising prospects for application to arsenic removal.

Key words :modified ceramic granule; arsenic removal material; adsorption material; adsorption capacity; iron oxide

砷是高毒元素,会对人体产生致癌和致畸作用,是水体中优先控制的污染物之一。水体中的砷主要来源于自然地质活动,如火山喷发、岩石侵蚀等,以及人类生产活动,如矿山开采、工农业生产等^[1-2]。由于其剧毒性,世界卫生组织(WHO)于1994年将饮用水中砷超标质量浓度由 $50 \mu\text{g/L}$ 调整为 $10 \mu\text{g/L}$ ^[3],因

此,除砷技术和除砷材料受到人们越来越多的关注。常用的除砷处理方法有化学方法^[4-5],如铁盐沉淀法、硫化物沉淀法等;有物化法,如离子交换、吸附、萃取等方法,还有微生物法等。其中物化法中的吸附法,由于其高效、经济、易操作等优点,而被广泛应用。常用吸附剂有活性炭、活性氧化铝等。这些材

料虽具有较高的吸附能力,但价格昂贵,使用周期短^[1-6],并且这类材料多为粉末状,处理过程中易引起污水处理系统堵塞等问题。

陶土颗粒是以优质黏土为原料,经团粒、烧制等一系列工艺加工而成的片状或球状颗粒,它粒度均匀,强度高,表面多微孔,具有很强的吸附能力,而且使用寿命长,其主要成分为硅铁铝氧化物。目前陶土颗粒已经应用在各种工业污水处理及污水的深度处理等方面。研究以赤玉土为骨料烧制陶土颗粒,采用FeCl₃溶液浸渍及热处理的方法对陶土颗粒改性后制备成改性陶土颗粒吸附剂,笔者对改性陶土颗粒吸附剂结构特性进行了研究,考察了其吸附除砷效能,以及投加量、pH值和共存阴离子对吸附效果的影响,并探讨了改性陶土颗粒吸附除砷的机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

赤玉土是一种由火山灰堆积形成的固体污染物,其主要成分为硅铁铝氧化物(表1)。这些成分被证实对砷吸附有着积极的作用。本实验所用赤玉土由日本Makino公司提供,磨细过80目孔径筛,密封备用。

表1 赤玉土组成部分

赤玉土组成	百分比/%
SiO ₂ (二氧化硅)	51.30
Al ₂ O ₃ (氧化铝)	38.05
MgO(氧化镁)	1.94
MnO(氧化锰)	0.26
CaO(氧化钙)	0.78
Fe ₂ O ₃ (氧化铁)	7.67
pH值	6.90

实验所用主要试剂为小麦淀粉(粒径1~5 μm)、Fe₃O₄粉末、FeCl₃溶液1 mol/L。含As(V)溶液为用砷酸钠(Na₂HAsO₄·7H₂O)配制成ρ=1 000 mg/L的储备液(pH=6.9),使用时根据需要逐级稀释。NaF、Na₂CO₃和Na₃PO₄(日本Wako公司生产)用于配置含有干扰阴离子的反应溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 改性陶土颗粒的制备

将赤玉土、小麦淀粉和Fe₃O₄粉末按2.8:1.2:1比例均匀混合,加适量水搅拌制成陶胚。用3 mL的注射器作模型,压制成直径8 mm、厚4~6 mm的片状颗粒。将颗粒在80℃下烘干24 h后,置于马弗炉中,400℃烧结0.5 h,升温至600℃停留15 min,制得陶土颗粒。待陶土陶粒冷却后,分别于1 mol/L的FeCl₃溶液中和1 mol/L的HCl溶液中浸渍6 h,取出洗净,80℃烘干24 h后,再放回马弗炉中300℃低温烧结15 min,待温度降至室温后,便可取出用于吸附实验。

1.2.2 改性陶土材料表面特征的表征

用JSM-6700F型电子扫描显微镜(SEM)和微观数码显微镜(VHX-900, Kenyence, Japan)观察吸附剂在吸附实验前后的表面形态;用SA3100型比表面积及细孔分布测定装置(BET, USA)测定吸附剂比表面积;用RINT2200型X射线粉晶衍射分析装置(XRD, Japan)结合SEM-EDX(EDX:电子能量分析光谱仪)检测对吸附剂进行化学成分分析。

1.2.3 静态吸附实验

准确称取一定剂量的改性陶土颗粒,吸取40 mL含砷溶液,分别置于一系列50 mL离心管中,用HCl和NaOH溶液调节酸碱度,将离心管放入恒温振荡器,25℃下振荡48 h后,取水样过0.45 μm微孔滤膜,用ICPS-8100型plasma发光分光分析装置测定吸附前后溶液中砷的质量浓度。

1.2.4 吸附剂零点电荷的pH(pH_{pzc})测定

吸附剂表面净电荷为零时溶液的pH值,称为吸附剂的零点电荷pH,即pH_{pzc}。pH_{pzc}可以通过静态吸附平衡法来测定^[7]。取初始砷质量浓度为10 mg/L的溶液,用0.011 mol/L的HCl和0.011 mol/L的NaOH溶液调节其酸碱度,将溶液初始pH值调节至3~13,各取40 mL不同pH值的溶液,投加0.40 g吸附剂,在室温下静置48 h后,取水样过0.45 μm微孔滤膜,测定最终pH值。测得趋于平衡时的pH值即为pH_{pzc}。

1.2.5 吸附动力学实验

取300 mL初始砷质量浓度为10 mg/L的溶液置于500 mL锥形瓶中,吸附剂投加量为10 g/L,静置于室温,间隔不同反应时间后取样过滤,用ICPS-8100型plasma发光分光分析装置测定砷的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性陶土颗粒的表征

用BET测得该吸附剂的比表面积为36.493 m²/g,孔容量为0.070 1 mL。图1为陶土颗粒改性前后的电子扫描显微镜图像:直径10~20 μm,结构完整的

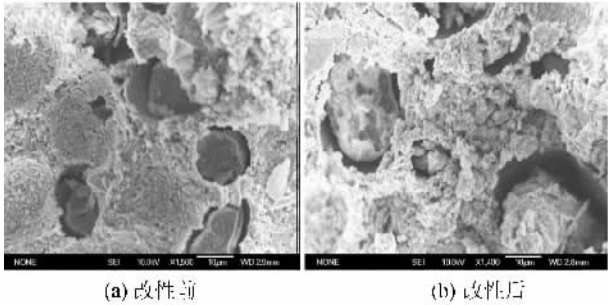


图1 陶土吸附剂经FeCl₃溶液改性前、后电子扫描显微镜图像

微孔在材料表面均匀分布,且孔内存在颗粒状物质。通过电子能量分析光谱仪(EDX)测定,得知该颗粒状物质为铁的氧化物^[1]。改性前后陶土颗粒孔结构无明显变化,但其表面及孔内颗粒物表面均变粗糙。这一变化可解释为:FeCl₃是一种路易斯酸(Lewis acid),其水溶液呈酸性,对陶土颗粒表面具有一定的侵蚀作用。

采用X射线粉晶衍射分析装置(XRD)对陶土颗粒改性前后的相成分进行分析,分析结果见图2。从图2可以看出:陶土颗粒在改性前后均有Al(OH)₃、CaO、SiO₂、HFeO₂、Fe₃O₄相测出,说明FeCl₃溶液改性实验对材料成分组成无显著影响。改性后,Al(OH)₃、CaO因与FeCl₃溶液中电离的H⁺发生反应而略微减少;由于陶土颗粒表面Fe³⁺离子附着,经低温烘烤后,Fe₃O₄相峰显著增加, SiO₂相则无明显变化。

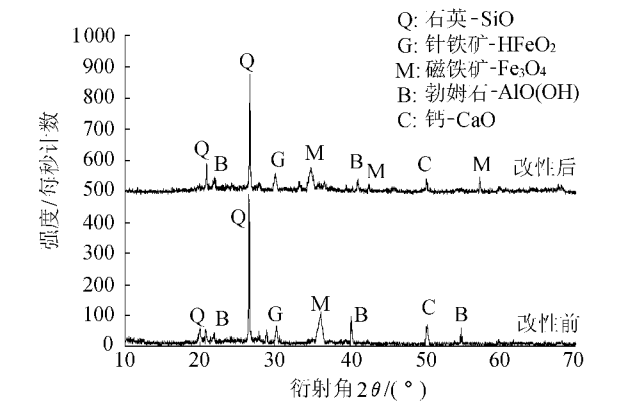


图2 陶土吸附剂经 FeCl₃ 溶液改性前后 X 射线衍射图谱

对比 HCl 溶液(图3(a1))改性吸附剂和 FeCl₃ 溶液(图3(b1))改性吸附剂的表面微观数码照片可以看出,FeCl₃ 溶液改性吸附剂的表面有大量亮黄色

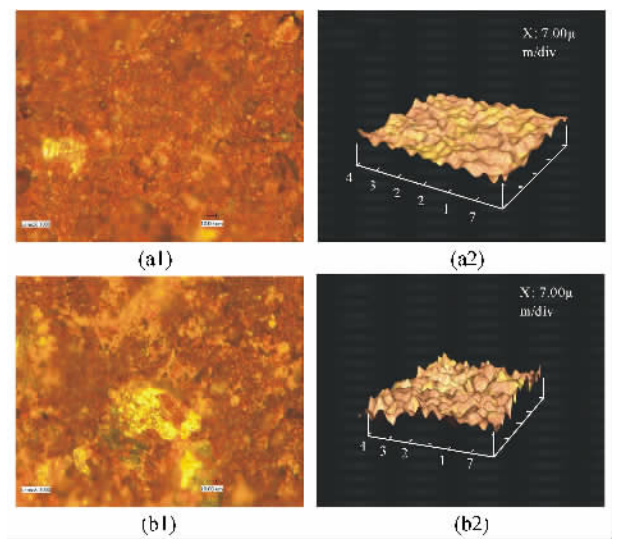


图3 陶土吸附剂经 HCl 溶液(a)和 FeCl₃ 溶液(b)改性后的数码照片和3D影像图

物质出现,而 HCl 溶液改性吸附剂的表面仅有少量亮黄色物质存在。该物质经 EDX 分析检定 为铁氧化物^[1]。经 FeCl₃ 溶液浸渍,陶土颗粒原有氧化物成分与 FeCl₃ 溶液中的 H⁺、Fe³⁺ 离子发生反应:首先 H⁺ 离子侵蚀材料表面,Fe³⁺ 离子在材料表面附着,经低温烘烤后,生成新的铁氧化物并与材料稳定结合。吸附反应发生时,溶液中的 H₂AsO₄⁻ 或 HAsO₄²⁻ 可与铁氧化物发生络合反应而被吸附。HCl 溶液改性吸附剂的表面因没有或只有少量 Fe³⁺ 存在而未见新的铁氧化物形成,因此对 As(V) 的吸附效果一般。吸附剂表面 3D 影像图(图3)进一步表明,HCl 溶液(图3(a2))和 FeCl₃ 溶液(图3(b2))对吸附剂具有侵蚀作用,使改性吸附剂表面粗糙。

2.2 反应条件对改性陶土颗粒吸附砷的影响

2.2.1 吸附剂投加量对吸附容量的影响

吸附剂投加量对 As(V) 吸附容量影响的结果如图4所示(实验条件:pH=6.9,As(V)初始质量浓度为10mg/L,溶液总体积40mL,25℃。图5、图7及图10均是此条件)。从图4可以看出,吸附容量随吸附剂投加量增加而增大,吸附剂投加量大于10g/L时,吸附容量无明显变化,此时的吸附容量已达到438.3μg/g。考虑到节约成本,以下实验中吸附剂投加量均为10g/L。

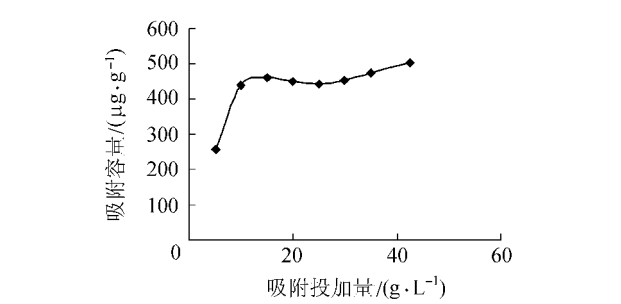


图4 吸附剂投加量对吸附容量的影响

2.2.2 pH 值对吸附容量的影响

图5反映了溶液呈不同 pH 值时吸附容量变化的情况。溶液 pH 值对 As(V) 的吸附存在较大的影响,pH=7 时,吸附容量最大,在 5<pH<11 范围内,

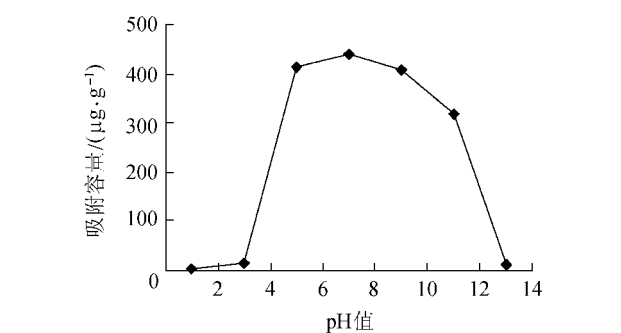


图5 pH 值对吸附容量的影响

吸附容量变化不大,说明该吸附剂适用于较宽的 pH 范围,且能保持较高的吸附率;pH < 3 时,吸附率较低,其原因可能是强酸对吸附剂的侵蚀使吸附剂表面结构及成分发生变化,铁铝氧化物减少。

砷酸氢钠 (Na_2HAsO_4) 在弱酸性或中性条件下可以解离,生成 H_2AsO_4^- 或 HASO_4^{2-} [5]。经测定该吸附剂的零点电荷 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.138$ (图 6,实验条件:As(V) 初始质量浓度为 10 mg/L,吸附剂投加量 10 g/L,溶液总体积 40 mL,25℃),当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,吸附剂表面带正电,可为 H_2AsO_4^- 和 HASO_4^{2-} 提供较多吸附位点,吸附能力在弱酸性到中性条件下较好;而当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,吸附剂表面带负电,静电斥力的增强使得吸附能力逐渐减弱;当 $\text{pH} > 11$ 时,砷酸氢钠 (Na_2HAsO_4) 电离作用弱而静电斥力强,吸附效率明显降低 [3,8]。

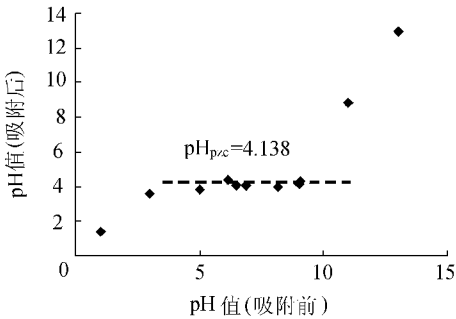


图 6 改性陶土吸附的零点电荷

2.2.3 共存离子对吸附容量的影响

笔者考察了地下水体中常见的阴离子 CO_3^{2-} 、 F^- 和 PO_4^{3-} 离子对 As(V) 吸附容量的影响,结果如图 7 所示。 CO_3^{2-} 对吸附无明显影响, F^- 和 PO_4^{3-} 对吸附具有较强的抑制作用。随着 F^- 和 PO_4^{3-} 的质量浓度由 5 mg/L 增加为 50 mg/L,吸附容量由 432.8 $\mu\text{g/g}$ 分别减少到 121.045 $\mu\text{g/g}$ 和 194.348 $\mu\text{g/g}$ 。 F^- 和 PO_4^{3-} 对 As(V) 吸附的抑制可能是由于这两种离子与 As(V) 发生电正性活性吸附位点的竞争,从而降低了吸附剂表面的电正荷。在竞争过程中,与吸附位点间作用力较强的 F^- 占据了较多的吸附位点而较大地抑制对 As(V) 的吸附; PO_4^{3-} 因与吸附位点间的作用力

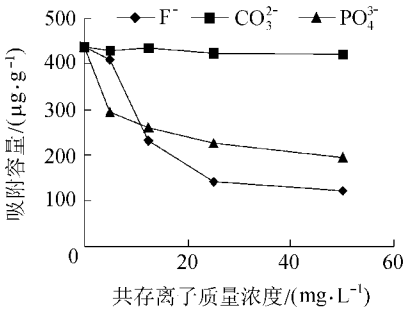


图 7 共存离子对吸附容量的影响

相对较弱,其吸附抑制作用也相对较弱 [1]。

2.3 改性陶土颗粒除砷吸附动力学

图 8 (试验条件:pH = 6.9,72 h,25℃)反映了改性后吸附剂和改性前吸附剂的吸附容量随时间的变化情况。从图 8 可以看出,吸附容量随时间增加而增大。将所得数据用 Pesudo 一级动力学方程进行拟合处理 [9]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - tK_{\text{ad}}/2.303 \quad (1)$$

式中: t 为吸附时间 h; q_e 为饱和吸附量 $\mu\text{g/L}$; q_t 为时间 t 时的吸附量 $\mu\text{g/L}$; K_{ad} 为吸附常数。

拟合结果(图 9,实验条件同图 8)显示 $\log(q_e - q_t)$ 与时间 t 的相关系数分别为 0.993 6 (改性后)和 0.984 8 (改性前),表明该吸附剂吸附砷的过程符合 Pesudo 一级动力学模型,其吸附速率与砷的浓度呈线性关系。

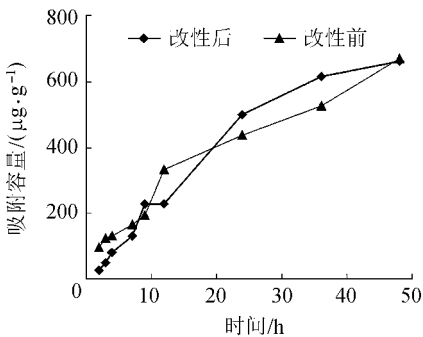


图 8 吸附反应时间对吸附容量的影响

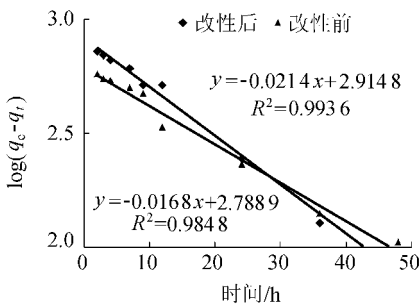


图 9 Pesudo 一级动力学公式拟合的动力学曲线

2.4 改性陶土颗粒除砷吸附等温线

吸附等温线能反映不同平衡浓度下吸附剂的吸附容量。本文采用 Freundlich 方程对吸附过程进行拟合 [10]。

$$Q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (2)$$

将方程线性化后为:

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log \rho_e \quad (3)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附容量 $\mu\text{g/g}$; ρ_e 为吸附平衡时 As(V) 的质量浓度 $\mu\text{g/L}$; K_F 为指示吸附剂吸附能力的常数; n 为吸附强度参数。

Freundlich 方程是一个描述多层吸附的经验公式。从拟合结果(图 10)可以看出,改性前后的材料对

As(V) 的吸附过程均可用 Freundlich 方程来描述(改性前后的 R^2 分别为 0.9688 和 0.9927)。这表明陶土颗粒对 As(V) 的吸附过程是发生在异质表面的多层吸附,这与材料的表面及孔结构相吻合。根据式(2)计算得出,改性前后的材料在吸附平衡时的饱和吸附容量 Q_e 分别为 1.271 mg/g 和 43.491 mg/g,由此可见吸附材料在改性后对 As(V) 的吸附能力显著提高。

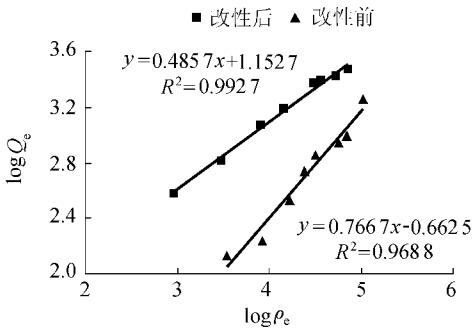
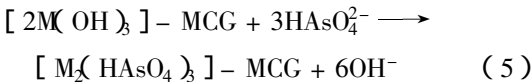
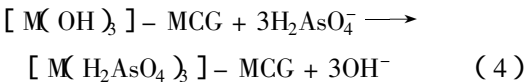


图 10 Freundlich 公式拟合的等温曲线

2.5 改性陶土颗粒的吸附机理

笔者尝试对 As(V) 吸附机理进行初步分析:由显示吸附剂表面微观特征的 3D 数码图像及 EDX 检测分析可知,吸附剂表面存在大量的铁氧化物。这主要是陶土颗粒的原有成分与 FeCl₃ 溶液电离出的 H⁺ 与 Fe³⁺ 发生反应,经低温烧结处理后,Fe³⁺ 在陶土颗粒表面稳定附着而成。在水溶液中,部分铁氧化物经水解作用又转化为铁氢氧化物。铁氢氧化物经络合作用与水溶液中的 H₂AsO₄⁻ 和 HAsO₄²⁻ 发生配位体交换,从而对砷有着较强的吸附作用^[11]。该吸附剂成分中还含有大量铝的氧化物及氢氧化物,它们对水溶液中的砷有着同样的反应作用^[12],因此可以推测,该吸附剂对 As(V) 的吸附存在 As(V) 与铁和铝的氢氧化物发生配位体交换反应的过程,所以可能的吸附机制可用以下反应式表示:



式(4)中的 M(OH)₃ 代表铁和铝的氢氧化物,MCG 代表改性陶土颗粒(modified ceramic granule)。同样的吸附机理在相关文献中有所提及^[12]。

式(5)中的 M(OH)₃ 代表一种形式的铁和铝的氢氧化物以其他形式存在的氢氧化物,如 MOH²⁺,M(OH)₂⁺ 也可能对 As(V) 的吸附有一定的作用。

此外,砷酸氢根离子还能与吸附剂表面的 Fe₃O₄ 结合生成 Fe(H₂AsO₄)₂、Fe(HAsO₄)₂⁻ 和 Fe(AsO₄)₃⁻,而将 As(V) 吸附^[13]。

3 结 论

a. 所制备的改性陶土颗粒表面粗糙,且存在大量铁的氧化物,其比表面积为 36.493 m²/g。

b. 改性陶土颗粒对 As(V) 的吸附过程符合 Pseudo 一级动力学模型,拟合结果得到 log(q_e - q_t) 与时间 t 的相关系数为 0.9936。

c. Freundlich 等温线方程能较好地拟合改性陶土颗粒吸附 As(V) 的过程(R² = 0.9927),改性后的陶土颗粒吸附除 As(V) 的能力显著提高,其吸附平衡时饱和吸附容量为 43.491 mg/g。

d. 改性陶土颗粒在水溶液中性 pH 范围内对 As(V) 具有良好的吸附效果;氟离子和磷酸根离子对砷吸附存在不同程度的抑制作用,而碳酸根离子对砷吸附影响不大。

参考文献:

- [1] CHEN Rong-zhi, ZHANG Zhen-ya. Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 131: 115-121.
- [2] 张巧丽,高乃云,乐林生,等.氧化铁/活性炭复合吸附材料去除水中砷的研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2006, 34(12): 1647-1650.
- [3] WHO. World Health Organization guidelines for drinking water quality[M]. Geneva: WHO, 1993.
- [4] MOHAN D, PITTMAN J C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: a critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142: 1-53.
- [5] 凌铃,隋贤栋,黄肖容.饮用水除砷技术的研究现状及其进展[J]. 水资源保护, 2009, 25(1): 134-136.
- [6] 李定龙,朱宏飞,关小红.吸附法去除引用水中砷的研究进展[J]. 水资源保护, 2007, 23(6): 44-47.
- [7] CHUTIA P, KATO S, KOJIMA T. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 440-447.
- [8] 武荣成,曲久辉,吴成强.磁性吸附材料 CuFe₂O₄ 吸附砷的性能[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 60-64.
- [9] POKHREL D, VIRARAGHAVAN T. Arsenic removal from aqueous solution by a modified fungal biomass: batch kinetic and isotherm studies[J]. Hazard Mater, 2007, 150: 818-825.
- [10] SANGHAMITRA K, GUPTA A K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization[J]. Chem Eng, 2006, 122: 93-106.
- [11] JEONA C S, BAEK K, PARK J K. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163: 804-808.
- [12] XU Yan-hua, Nakajima T, OHKI A. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B92: 275-287.
- [13] JEONG Y, FAN Mao-hong, SINGH S, et al. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents[J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46: 1030-1039.

(收稿日期 2010-12-13 编辑 彭桃英)