

# 氢氧化铈对水中砷的吸附特性研究\*

甄 青, 欧阳通, 林金盾

(厦门大学 海洋与环境学院 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘 要: 研究了氢氧化铈对水中砷的吸附特性, 结果表明: 氢氧化铈对  $As(III)$  和  $As(V)$  均有良好的吸附效果, 其吸附等温线能很好地用 Langmuir 方程描述。酸性条件下有利于  $As(III)$  的吸收, 而中性/微碱性条件下有利于  $As(V)$  的吸收。氢氧化铈粉末粒径及共存离子对吸附效果影响甚微, 通过 TCLP 测试可知吸附后的粉末对环境无二次污染。

关键词: 氢氧化铈; 砷; 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-8206 (2008) 05-0013-04

## Adsorption Characteristics of Arsenic in Water by Cerous Hydroxide

Zhen Qing, Ouyang Tong, Lin Jindun

(Environmental Science Research Center, College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005)

**Abstract:** The adsorption characteristics of arsenic in water by cerous hydroxide were studied. The results showed that cerous hydroxide had well adsorption effect for trivalent arsenic and pentavalent arsenic. The adsorption isotherms fitted very well for Langmuir equation. It was more suitable to adsorb pentavalent arsenic in an acidic condition, whereas adsorb trivalent arsenic in neutrality/slightly alkaline conditions. The adsorption effect of particle diameter and the coexisted ions of cerous hydroxide were feeble. The powder after adsorption did not have secondary pollution to environment by TCLP test.

**Key words:** cerous hydroxide; arsenic; adsorption

砷是一种毒性很高的原生质毒物, 已被美国疾病控制中心和国际癌症研究机构确定为第一类致癌物, 许多国家把水中的砷列为优先控制的污染物之一。因此除砷技术和除砷材料将成为今后研究的重要课题之一<sup>[1]</sup>。吸附是除砷的有效方法之一, 常用的吸附方法有铁盐混凝法、天然沸石除砷法、生物吸附剂除砷法和树脂吸附剂除砷法等<sup>[2]</sup>。我们以新型高效的稀土材料——氢氧化铈作为水中砷的吸附剂, 分别研究 pH、吸附速率、粉末粒径及粒子强度对吸附效果的影响, 并根据吸附等温线探讨氢氧化铈对水中砷的吸附特性。

## 1 试验

### 1.1 氢氧化铈粉末的制备

采用沉淀法制备氢氧化铈吸附剂。以  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  为原料, 配制饱和溶液, 然后在快速搅拌下用 3 mol/L 的 NaOH 溶液中和至  $pH = 10$ , 继续搅拌 30 min, 再置于 90 °C 水浴中陈化 2 h。倾出上清液, 加等量去离子水于沉淀物中, 搅拌下用 0.2 mol/L HCl 中和至中性, 用离心法将固液分离后, 再反复用去离子水洗涤固体物, 过滤, 60 °C 干燥, 在 80 °C 下烘干 2 h 后, 经研磨, 过筛 (粒

径小于 0.1 mm), 制得氢氧化铈吸附剂粉末, 待用<sup>[3]</sup>。

### 1.2 仪器

ORION 310P-02 酸度计, NSKY 恒温培养振荡器, EB-984-MKI 等离子发射光谱仪。

### 1.3 试剂

$As(III)$  储备液: 称取亚砷酸钠 ( $NaAsO_2$ ) 2.1667 g, 用去离子水定容至 50 mL, 得到浓度为 25 g/L 的  $As(III)$  溶液, 使用时用去离子水逐级稀释。

$As(V)$  储备液: 称取砷酸钠 ( $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ ) 7.0667 g, 用去离子水定容至 50 mL, 得到浓度为 25 g/L 的  $As(V)$  溶液, 使用时用去离子水逐级稀释。

pH 调节液: 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液。

其它所用试剂均为优级纯, 试验用水为去离子水。

### 1.4 吸附试验

在一系列 250 mL 聚乙烯塑料瓶中分别加入 0.100 g 氢氧化铈粉末, 然后加入 100 mL 事先调节好 pH、浓度 5~250 mg/L 的含  $As(III)$  或  $As(V)$  的溶液, 盖好瓶盖并摇匀。在室温 (25 °C) 下考察 pH、吸附速率、粉末粒径及共存离子对吸附的影响, 并在最佳 pH 状态下研究  $As(III)$  和  $As(V)$  的

\* 基金项目: 福建省自然科学基金计划项目 (D0510005)

收稿日期: 2008-03-24

的吸附等温线。在恒温振荡器中以 150 r/min 连续振荡 24 h 后，取出过滤，并用石墨炉原子荧光法测定上清液中 As( )或 As( )的浓度。

吸附容量的计算公式：

$$q=(c_0-c_e)V/m_0 \tag{1}$$

其中： $q$  为吸附容量 (mg/L)； $c_0$  为溶液初始浓度 (mg/L)； $c_e$  为吸附后溶液的浓度 (mg/L)； $V$  为溶液体积 (L)； $m$  为氢氧化铈质量 (g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对除砷性能的影响

图 1 对比了不同 pH 下氢氧化铈对 As( )和 As( )的平衡吸附容量。由图 1 可看出：氢氧化铈在较宽的 pH 范围内 (4.0~9.0) 对 As( )和 As( )表现出较强的吸附能力，其吸附容量均达到 80 mg/g 以上。As( )的最大吸附容量出现在 pH 为 7~8，As( )的最大吸附容量出现在 pH = 4 附近，其值分别为 136、113 mg/g。随着体系 pH 的进一步升高，氢氧化铈对 As( )和 As( )的吸附容量均明显降低。氢氧化铈吸附 As( )的最佳 pH 为中性偏碱，吸附 As( )的最佳 pH 为弱酸性。

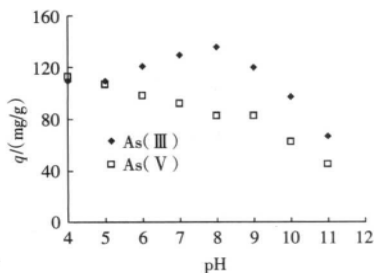


图 1 pH 对 As( III)、As( V)平衡吸附容量的影响 (c<sub>0</sub> 为 250 mg/L, 室温 25 ℃, V=100 mL)

### 2.2 吸附速率的变化

以初始砷浓度 10 mg/L，初始 pH 分别设为 8(As( ))和 4(As( ))，溶液体积 100 mL，氢氧化铈加入量为 0.100 g，振荡器转速 150 r/min，进行水合氧化铈对 As( )和 As( )的吸附速率试验，得吸附速率曲线见图 2。无论 As( )还是 As( )，在开始阶段吸附速率非常快，随着时间延长逐渐接近平衡。As( )与 As( )溶液在与氢氧化铈接触 30 s 以内吸附量均达到 60% 以上，As( )在中性/微碱性条件下于 120 min 以内，As( )在 pH=4 条件下于 30 min 以内浓度均可降低到我国规定的饮用水基准值 (0.01 mg/L) 以下，且 As( )的吸附速率比 As( )的快。

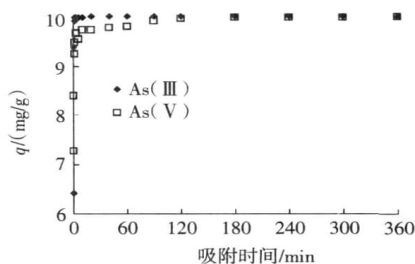


图 2 As( III)和 As( V)的吸附速率曲线 (c<sub>0</sub>=10 mg/L, As( III)初始 pH=8, As( V)初始 pH=4, V=100 mL)

### 2.3 氢氧化铈粒径对吸附效果的影响

在室温(25 ℃)下，将粉末粒径分别为<100目、100~200目、200~500目的氢氧化铈粉末 0.100 g，分别投入 100 mg/L 的 As( )和 As( )溶液中的吸附效果见表 1。

表 1 吸附剂粒径对吸附效果的影响

粒径/目	去除率/%	
	As( )	As( )
<100	86.49	34.47
100~200	91.01	34.67
200~500	96.26	35.08

由表 1 可以看出，随着目数的增加，氢氧化铈对 As( )和 As( )的去除率均有所增加，As( )的增幅约为 10%，As( )的增幅约为 1%。由此可看出水合氧化铈粒径的改变对 As( )的吸附效果影响不大，颗粒越小去除率越高，其原因是同种吸附剂颗粒愈小，其比表面积愈大，吸附能力就愈强。

### 2.4 共存离子对吸附效果的影响

在室温(25 ℃)下，氢氧化铈为 0.100 g，在 100 mL 砷浓度为 100 mg/L 的溶液中，加入不同浓度的水体中常见的共存组分，考察溶液中常见共存组分对吸附砷的影响，并用厦门大学芙蓉湖水及自来水替换溶液中的去离子水，研究腐殖质及多种离子共存情况下对吸附砷的影响，结果见表 2。

表 2 表明：对于 As( )，共存离子对其吸附效果影响不大，当 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>存在时，去除率下降了 0.01%，当用芙蓉湖水代替去离子水时，去除率升高了 0.01%。对于 As( )，除了 Zn<sup>2+</sup>存在时去除率下降了 0.2%，其它离子存在时去除率均有不同程度的提高。当用芙蓉湖水和自来水代替去离子水时，去除率均下降了 0.04%。总之，共存离子对水合氧化铈吸附砷的效果影响很小，表明该吸附剂可在较高浓度的常见共存组分的存在下使用，并保持较高的砷去除率。

表 2 共存离子对砷去除率的影响

共存离子种类	共存离子浓度/ (g/L)	去除率/%	
		As(Ⅲ)	As(Ⅴ)
不加离子	0	99.89	88.46
Cl <sup>-</sup>	10	99.89	88.58
Mg <sup>2+</sup>	10	99.89	88.51
Ca <sup>2+</sup>	10	99.89	88.53
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	99.89	88.46
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1	99.88	88.49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	99.89	88.46
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	99.89	88.48
Cu <sup>2+</sup>	1	99.88	89.45
Al <sup>3+</sup>	10	99.89	88.51
Zn <sup>2+</sup>	1	99.88	88.26
Mn <sup>2+</sup>	1	99.89	88.64
F <sup>-</sup>	1	99.89	89.46
Fe <sup>3+</sup>	1	99.88	88.65
芙蓉湖水		99.90	88.42
自来水		99.89	88.42

2.5 吸附等温线

描述水溶液中吸附过程的等温线通常用 Langmuir 方程或 Freundlich 方程。将数据分别代入方程, 根据数据相关性选择 Langmuir 方程来描述吸附过程。Langmuir 方程线性化形式为:

$$c_e/q_e = c_e/q_m + 1/(K_L \cdot q_m) \quad (2)$$

式中:  $c_e$  为吸附质平衡浓度;  $q_e$  为吸附剂平衡吸附量;  $q_m$ 、 $K_L$  为 Langmuir 系数,  $K_L$  为对应 0.5 倍时平衡浓度  $c_{1/2}$  的倒数, 该参数越大, 说明趋近最大吸附量所对应的平衡浓度越低, 吸附剂的低浓度吸附性能越好<sup>[4]</sup>。

在初始 pH=8 (As(Ⅲ))、pH=4 (As(Ⅴ)) 的条件下, 在 100 mL 初始浓度为 5~250 mg/L 的砷溶液中加入 0.100 0 g 水合氧化铈, 振荡温度分别固定在 20、40、60 °C, 振荡器转速为 150 r/min 的条件下吸附 24 h, 得到不同温度下的 Langmuir 吸附等温线, 见图 3。氢氧化铈对 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ) 的吸附用 Langmuir 等温线得到较好地描述, 由此可以推测, 氢氧化铈对 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ) 的吸附接近于单分子层描述的化学吸附<sup>[5-6]</sup>。

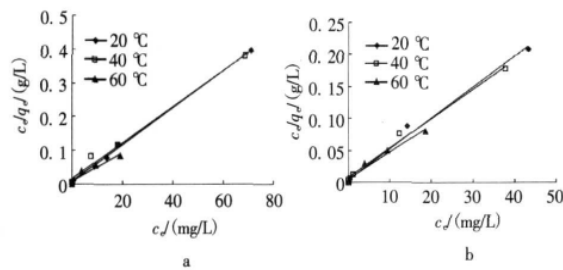


图 3 水合氧化铈对 As(Ⅲ)、As(Ⅴ) 的吸附等温线  
(a) As(Ⅲ) pH=8; (b) As(Ⅴ) pH=4;  $c_0=100$  mg/L

当温度从 20 °C 经 40 °C 升高到 60 °C 时, 吸附量逐渐增大, 60 °C 的吸附量与 20 °C 时的相比, As(Ⅲ) 增幅约为 69%, As(Ⅴ) 增幅约为 47%。说明在较高的温度下, 氢氧化铈对砷有更强的吸附能力。

2.6 TCLP 法测定吸附剂环境毒性

采用美国 EPA 的滤出法测定样品的毒性特征 (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)<sup>[7]</sup> 确定吸附后的吸附剂是否会对环境造成污染。将吸附砷后的吸附剂烘干, 加入一定量的萃取剂, 以固液比 1:20 放入仪器振荡, 过滤, 测定滤液中的砷。如果滤液中砷浓度高于 5 mg/L, 则该固体被定义为危险废物。

经过测定, 本试验中吸附剂滤液的砷含量均小于 3.5 mg/L, 低于该标准限值, 故吸附后的氢氧化铈吸附剂对环境无危害。

3 结论

1) 氢氧化铈对无机态 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ) 都显示了较好的吸附效果, 吸附容量大, 是一种很有开发价值的新型除砷吸附材料。我国内蒙古等内陆地区的生产/生活用地下水中砷浓度过高问题尚未得到根本解决, 如能利用当地丰富的铈资源, 将这一技术发展并应用, 必将促进饮用水砷污染的有效解决。

2) 氢氧化铈在 pH 4.0~9.0 对 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ) 表现出较强的吸附能力, 其吸附容量均能达到 80 mg/g 以上。氢氧化铈吸附 As(Ⅲ) 的最佳 pH 为中性偏碱, 吸附 As(Ⅴ) 的最佳 pH 为弱酸性。无论 As(Ⅲ) 还是 As(Ⅴ), 在开始阶段吸附速率非常快, 且 As(Ⅲ) 的吸附速率比 As(Ⅴ) 的快。

3) 氢氧化铈粒径的改变对 As(Ⅲ) 的吸附效果影响不大, 在实际应用中不需要对粒径进行处理。共存离子对氢氧化铈吸附 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ) 的效果影响也很小, 表明该吸附剂可以在较高浓度的常见共存组分存在下使用, 并保持较高的砷去除率。

4) 在 pH 为 4~11, 氢氧化铈对 As(Ⅲ) 与 As(Ⅴ) 的吸附均可以用 Langmuir 方程式进行定量描述, 故氢氧化铈对 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ) 的吸附接近单分子层描述的化学吸附。经过测定, 吸附后的吸附剂对环境无二次污染, 可以考虑日后的大规模应用。

参考文献

[1] 梁慧峰, 马子川, 张杰, 等. 新生态二氧化铈 (下转第 17 页)

“干”垃圾则为除植物类、厨余类以外的其它垃圾,包括纸类、塑料、纺织物、废旧电池、过期药品等,这类垃圾包含可回收物、易燃物、有害物等多种组分,需要先分拣,再分别处理。

从目前我国居民的住房情况看,设置“干”垃圾、“湿”垃圾2个垃圾篓是可行的,而且仅把垃圾分为“干”垃圾、“湿”垃圾2类比较容易被普通市民接受。

从环卫部门考虑,在较短时间内实现对“干”垃圾、“湿”垃圾的分类收集、分类运输、分类处理相对比较容易,而且即便是这种最基本的垃圾分类,也能给垃圾的后续处理提供较大便利。

### 3.2 常规的垃圾分类收集

常规的垃圾分类收集是我们目前正在广泛推广的垃圾分类方式。最主要的是进一步细化“干”垃圾的分类,把纸类、塑料、电子废物等不同组分细分,力争接近CJJ/T 102—2004城市生活垃圾分类及其评价标准。

从各地实施垃圾分类的具体情况看,立即推广这种比较详细的垃圾分类方式对早已习惯了一“扔”了之的市民来讲,难度很大;而且环卫部门也很难在短时间内适应这种全新的收集方式。只有在实现“干湿分离”的基础上循序渐进,才能让这种真正的垃圾分类收集水到渠成。

### 3.3 更加细致的垃圾分类收集

参考日本的垃圾分类方式。日本各地的垃圾分类方式各有不同,东京是把生活垃圾分为可燃性、不可燃性和大型垃圾3类,共20多种。可燃垃圾包括厨余垃圾、纸屑、木块等;不可燃垃圾包括陶瓷器皿、玻璃、金属、塑料等;大型垃圾则包括家具、电器产品等。其所用的垃圾袋呈半

透明状,目的是确保垃圾正确分类<sup>[1]</sup>。日本上胜町小镇,只有2000多人,镇上只有1个垃圾站,站内却有44个垃圾桶,从豆腐盒、蛋盒、塑料瓶盖、免洗筷、日光灯管以至地板垫子,都要分类放置<sup>[2]</sup>。

另外,日本垃圾实行的是定点投放,定时收集,以武藏野市为例,星期一、四收集可燃垃圾,星期二收集不可燃垃圾,星期三收集可循环的塑料瓶及塑料瓶盖,星期五收集玻璃瓶、铝罐、旧报纸、旧衣服、有害废物,星期六、日不收垃圾。

投放垃圾时间规定在收集日前1天的晚上。而且要放在指定的地点,次日上午10时许,垃圾清扫车将垃圾运走,并把地面打扫干净。

由此可以看出,日本的垃圾分类可以说已经达到了极致,我国的垃圾分类工作也应更加细致。

## 4 结束语

垃圾分类应包含分类投放、分类收集、分类运输、分类处理4个环节,4个环节环环相扣,缺一不可。其中分类投放环节与普通市民的关联最为紧密,而另外3个环节则完全依靠环卫部门自身的改进完善。因此,各地在推广垃圾分类时,不仅要做好垃圾分类投放设施的“表面文章”,更要求环卫作业单位必须做到与时俱进,才能使垃圾分类工作深入人心。

### 参考文献

- [1] 中国包装协会赴日环境考察团. 关于日本环保及垃圾处理状况的考察报告[EB/OL]. [2007-07-25]. <http://www.cn-hw.net/article/sorp054/2007/07253672.shtml>.
- [2] 张宏艳. 日本人扔垃圾的学问[N]. 新民晚报, 2007-02-25 (12).

作者简介: 郑振涛 (1976—), 工程师, 主要从事垃圾处理方面的研究。

### (上接第15页)

对水中三价砷去除作用的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27 (3): 168-171.

[2] 谢晓梅, 廖敏, 石伟勇. 稀土的应用研究: 铈在含砷废水处理研究中的应用[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6 (6): 7-11.

[3] 梁美娜, 刘芳, 刘海玲, 等. 氢氧化铁胶体对砷吸附行为的初步研究[J]. 工业用水与废水, 2005, 36 (6): 35-38.

[4] 欧阳通. 稀土材料氢氧化铈吸附水中亚砷酸与砷酸阴离子的特性效果[J]. 环境科学, 2005, 25: 43-47.

[5] Pierce A L, Moore C B. Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amor-

phous Iron Hydroxide[J]. Water Res, 1982, 16: 1247-1253.

[6] Hayes K F, Papelis C, Leckie J O. Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrated Oxide/solution Interfaces[J]. J Colloid Interface Sci, 1988, 125: 717-726.

[7] Eleonora D, Virginia S T C, Wolfgang H H. Removal of As ( ) and As ( ) from Water Using a Natural Fe and Mn Enriched Sample[J]. Water Res, 2005, 39: 5212-5220.

作者简介: 甄青 (1983—), 在读硕士, 研究方向为水处理技术、水污染治理与控制。