

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

欧阳通

(厦门大学海洋与环境学院环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要:以开发新型高效除砷吸附材料为目的,在室温(25℃),初始浓度 0.05~250 mg/L, pH 4~11 条件下,对稀土材料氢氧化铈(HCO)进行了吸附除砷的性能评价.实验结果表明,在实验条件下,HCO对亚砷酸和砷酸阴离子都显示了良好的吸附效果,其吸附等温线能很好地用Langmuir方程进行描述.对于低浓度(0.05~10 mg/L)的砷溶液,HCO在所选pH条件下对亚砷酸和砷酸阴离子的吸附率可达100%.对于高浓度的砷溶液,偏酸性(pH 4)条件有利于砷酸阴离子,而中性/微碱性(pH 7, 8)条件最有利于亚砷酸阴离子的吸附.HCO对2种形态的砷阴离子的吸附效应在较宽pH范围内同溶液的离子强度基本无关,常见阴离子(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)的存在对砷的吸附也未显示出干扰效应.从实验结果推测,HCO吸附亚砷酸和砷酸阴离子的主要反应机理应属于专性吸附.

关键词:吸附特性;氢氧化铈;亚砷酸;砷酸

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)增刊-0043-05

Adsorption Characteristics of Arsenite and Arsenate on Hydrated Cerium Oxide

OU YANG Tong

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

Abstract: Seeking to develop novel adsorbents for arsenic removal from polluted water, adsorption isotherms of arsenite and arsenate in aqueous solutions at room temperature (25℃) onto hydrated cerium oxide (HCO), CeO₂·xH₂O, were studied over the arsenic concentration range 0.05~250 mg/L and the pH range 4~11. The HCO adsorbent proved to be effective to remove both arsenite and arsenate from water. These isotherms fit well in the Langmuir model of adsorption. At the lower concentration range of 0.05~10 mg/L As, adsorption of both arsenic anions was virtually independent of pH and up to 100% removal can be achieved. At higher concentrations, a pH of 4 is optimum for arsenate adsorption, whereas adsorption of arsenite goes through a maximum at approximately pH 7 to 8. Both adsorption processes were little influenced by changing ionic strength in a wide pH range. The presence of common anions such as Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻ had no interference in the removal processes. The principal adsorption mechanism is presumed that arsenite and arsenate are specifically adsorbed onto HCO surfaces.

Key words: adsorption characteristics; hydrated cerium oxide; arsenite; arsenate

在水环境中,与地球物理化学特性相关的环境低剂量砷长期暴露引起的地方性砷中毒已成为国内外非常突出的环境问题之一^[1,2].砷已被确定为第一类致癌物质^[3],国际上对砷的饮水卫生标准有更严格规定的趋势.我国饮水卫生标准将其限定为0.05mg/L^[2],西方各国和世界卫生组织严格限度为0.01mg/L以下^[4~6];美国也在计划将饮水中砷的最高允许浓度定为0.002 mg/L^[7].因此,可以预见砷的饮水卫生标准的重新修订将给饮水除砷处理技术带来新的挑战,必将成为今后重要的研究课题之一.

砷在天然水体中的存在形态取决于水体的氧化还原条件及pH值呈现多样复杂化,其中以无机态三价砷和五价砷为主要存在形态^[1,2],砷的价态及存在形式对除砷效果产生显著影响.国内外对含砷

水的主要处理方法有沉淀法,混凝法,吸附法和离子交换法等^[5,8],总的来讲,都是比较成熟的除砷技术.但是,大多数方法存在着对As()去除率低,处理材料难以再生,易造成二次污染等缺点^[5].因此,就水环境中砷的防治而言不仅要解决现有除砷技术对As()去除率低的问题,还急需研究高效除砷材料以适应砷的饮水标准日趋严格的要求.此外,从经济角度来看,对我国内陆等的经济不发达地区,采用高性能吸附材料进行简易式扬水吸附除砷也将是一条最具发展前途的有效途径.

稀土元素的氧化物和稀土盐类具有良好的吸附阴阳离子的能力,以稀土元素为主要吸附成分的新型吸附剂的开发应用已经得到了国内外的关注^[5,9~11].我国的稀土资源极为丰富,而同时存在着较大面积的地方性饮水型砷中毒病区的现状^[2],

因此,积极开展稀土化合物对砷等有害阴离子的吸附反应机理的研究,将促进探讨稀土元素改良材料用于地方性砷中毒的防治,对于开拓水质污染治理的新途径,保障国民卫生健康和经济的发展具有重要的意义. 铈(Ce)是稀土元素中资源量最大,丰度最高的元素. 资料表明^[9~11],氢氧化铈 HCO (hydrous ceria oxide: $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 又称水合氧化铈)对氟(F^-), $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 具有优良的选择性吸附效应^[5, 9~11], 因此本研究对 HCO 进行了除砷特性的详细探讨. 试验结果发现, HCO 在较宽 pH 范围内对砷在地表/地下水中的主要存在形态, 亚砷酸 $\text{As}(\text{III})$ 和砷酸 $\text{As}(\text{V})$ 阴离子具有强烈的吸附效果, 是一种可行性很强的高效水体除砷吸附材料.

1 试验材料与方法

1.1 HCO 吸附剂材料的制备

采用沉淀法制备 HCO 吸附剂. 以 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 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, 用离心法进行固液分离后, 再反复用去离子水洗涤固体物, 过滤, 60 °C 干燥, 再 100 °C 下烘干 2 h 后, 经研磨, 过筛 (粒径小于 0.1 mm), 制得 HCO 吸附剂粉末待用.

1.2 其他试剂与仪器

含 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的水样分别用分析纯亚砷酸钠 (NaAsO_2) 和砷酸钠 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 配制, 原液浓度均为 1000 mg/L, 使用时根据需要逐级稀释. 其它所用试剂均为优级纯, 实验用水为去离子水.

便携式 pH 计, 空气恒温振荡器, 多功能极谱仪.

1.3 砷吸附性能试验

采用间歇吸附实验进行吸附性能评价, 评价内容包括: 吸附等温线, pH 值影响, 吸附速率, 离子强度和共存无机阴离子影响下的吸附效果等. 吸附实验均在室温下 (25 °C) 进行, 在振荡器中振荡指定的时间, 转速为 150 r/min. 吸附等温线实验是在一系列各盛有 100 mL 含砷浓度 0.05 ~ 250 mg/L 及 0.100 g HCO 吸附剂的密封塑料瓶中进行, 吸附完毕, 取样, 过 0.45 μm 滤膜后分析溶液中的砷浓度, 计算各自溶液条件下的砷吸附率. 溶液的离子强度用 NaNO_3 调节. 考察 pH 值对吸附的影响时, 用

HNO_3 或 NaOH 调节酸度. 考察共存无机阴离子的影响时, 共存阴离子 (所加盐分别为 NaCl, Na_2SO_4 , NaNO_3) 的摩尔浓度分别为砷浓度的 10 ~ 100 倍.

1.4 砷的分析方法

采用阴极溶出极谱法^[12]测定水样中的 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 浓度.

2 试验结果与讨论

2.1 HCO 对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附速率

以初始砷浓度 10 mg/L, 初始 pH 值分别设为 4, 7, 10, 溶液体积 100 mL, HCO 加入量为 0.100 g, 振荡器转速 150 r/min, 进行了 HCO 对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附速率试验, 得吸附速率曲线如图 1. 无论 $\text{As}(\text{III})$ 还是 $\text{As}(\text{V})$, 在开始阶段吸附速率非常快,

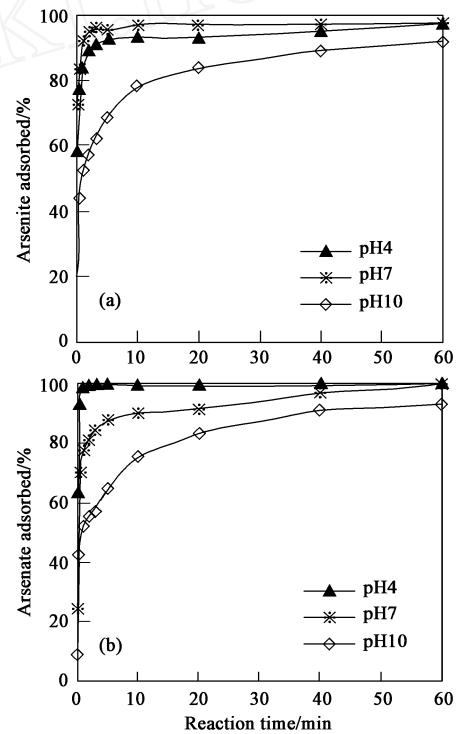


图 1 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附速率曲线

Fig. 1 Rate of adsorption of (a) arsenite and (b) arsenate by HCO (Initial concs. of arsenite and arsenate, 10 mg/L As; conc. of HCO, 1.00 g/L; ionic strength, 0.01)

随着时间延长逐渐接近平衡. 吸附 6 h 的溶液浓度与平衡浓度的相对偏差约为 4%, 吸附 24 h 的溶液浓度与平衡浓度的相对偏差约为 1%, 因此可以认为各间歇试验中选择 24 h 的反应时间基本满足吸附平衡的要求. 初始浓度为 10 mg/L 的 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$ 溶液在与 HCO 接触 30 s 以内浓度均降低了 60% 以上, $\text{As}(\text{III})$ 在中性/微碱性条件下于 120 min

以内,As(III)在 pH 4 条件下于 30 min 以内浓度均可降低到 WHO 规定的饮用水基准值(0.01 mg/L)以下,在上述各自最佳吸附 pH 值条件下,两者的吸附速度都较其他 pH 值条件下明显加快. HCO₃⁻对 As(III)的吸附较其对 As(V)的进行得快.

2.2 pH 值对吸附效果的影响

图 2 为含 0.05 ~ 250 mg/L As(III)和 As(V)的水样各 100 mL,吸附剂加入量均为 0.100 g 情况下,不同平衡 pH 值时,吸附平衡时的砷吸附率. HCO₃⁻对于无机态 As(III)与 As(V)都具有优良的吸附能力. 无论 As(III)还是 As(V),在较低浓度范围内(0.05 ~ 10mg/L),按液/固比 1000 振荡吸附,在较宽 pH 范围内(4~9)除砷效果可达 100%,可将溶液中砷的浓度降到 0.01mg/L 以下. 对于高浓度砷的水样,As(III)最适于在弱酸性(pH 4)条件下吸附,随 pH 增高,平衡时水中砷浓度逐渐升高,表明在偏酸性条件下有利于吸附 As(III). 吸附 As(III)的最佳吸附 pH 条件为中性-微碱性(7~8),在 pH 值小于 5 和大于 9 时,吸附率均大幅度下降.

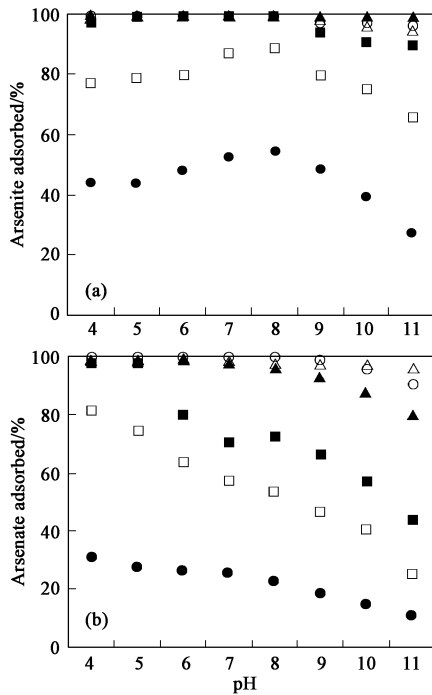


图 2 pH和初始浓度对吸附 As(III)和 As(V)的影响

Fig.2 Effect of pH and initial concentration on adsorption of (a) arsenite and (b) arsenate(initial concs.in mg/L As:0.05(□);0.50(△);5.0(○);50(◇);100(◇);250(◇). Conc. of HCO₃⁻,1.00 g/L;ionic strength,0.01;equilibration time,24 h)

2.3 吸附等温线

描述水溶液中吸附过程等温线通常用 Lang-

muir 方程或 Freundlich 方程. Langmuir 方程线性化形式为:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1 / (K_L \cdot q_m)$$

式中, q_m , K_L 为 Langmuir 系数. C_e 代表 Langmuir 单分子层吸附的最大吸附量,该参数越大预示着吸附剂的吸附容量越大, 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.

在初始浓度为 0.05 ~ 250 mg/L As(III)和 As(V),初始 pH 值 4~11 条件下加入同样量的 HCO₃⁻吸附剂,恒温 25 °C,振荡器转速 150 r/min 条件下吸附 6 h,测得的代表性吸附等温线如图 3 所示,所测得的吸附等温线拟和参数比较归纳在表 1. 在所采

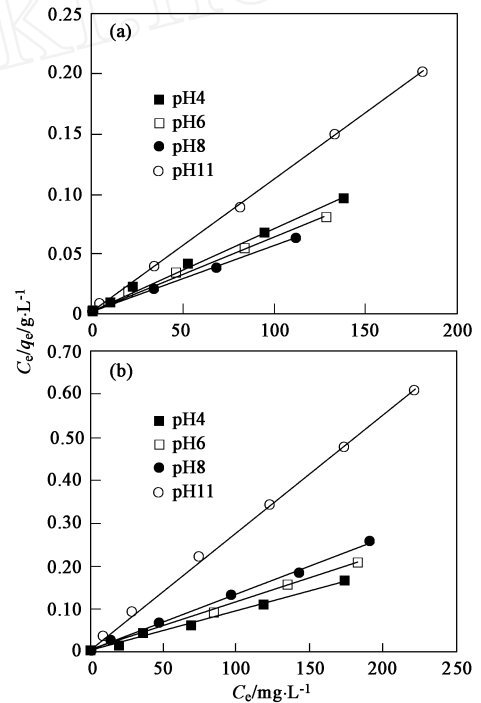


图 3 As(III)和 As(V)的等温吸附曲线

Fig.3 Equilibrium conc. (C_e) of (a) arsenite and (b) arsenate (divided by the amount of adsorbate adsorbed per unit mass adsorbent (q_e) as a function of the equilibrium adsorbate conc. (C_e) at various pH values indicated on the graph. Initial concs. of arsenite and arsenate, 0.05 to 250 mg/L As;conc. of HCO₃⁻,1.00 g/L; ionic strength, 0.01; equilibration time,24 h)

用 pH 范围内,HCO₃⁻对于 As(III)与 As(V)的吸附都可以很好地用 Langmuir 方程式进行定量描述,对应所测溶液 pH 值方程式的 R 值均达到了极显著的水平. 由此可以推测,HCO₃⁻对 As(III)和 As(V)的吸附接近于单分子层描述的化学吸附^[13,14].

2.4 离子强度和共存无机阴离子对吸附反应的影响

为试验常见阴离子的干扰影响,配制高浓度阴离子的砷初始浓度为 10 mg/L 的溶液,溶液体积 100 mL, HCO 加入量为 0.100 g, 将 pH 调到不同的值,振荡器转速 150 r/min,测定在相同条件下 HCO 对各试样的砷吸附率.由图 4 所示的试验结果来看,在所测 pH 值范围内,高浓度(1.0 mol/L)的水中常见阴离子(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)均未显示出对 As() 与 As() 吸附的干扰效应.同时,发现采用 NaNO₃ 调节溶液的离子强度在 0.001 ~ 1.0 间的变化对 2 种形态的砷吸附也未产生干扰效应.

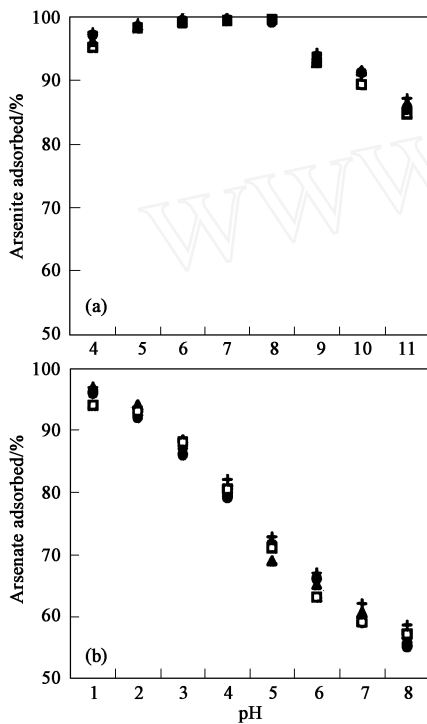


图 4 离子强度和共存阴离子对吸附反应的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength and the presence of foreign anions on the adsorption of (a) arsenite and (b) arsenate by HCO (conc. of foreign anions: 0.001 mol/L NaNO₃(-); 1.0 mol/L NaNO₃(+); 1.0 mol/L NaCl(-); 1.0 mol/L Na₂SO₄(-)). Initial concs. of arsenite and arsenate, 10 mg/L As; conc. of HCO, 1.00 g/L; equilibration time, 24 h)

2.5 HCO 对 As() 和 As() 的吸附反应机理

由图 2 可见,随 pH 值增高,As() 的吸附速率明显降低,表明在偏酸性条件下有利于吸附 As(). pH 值对 As() 吸附速率的影响则表现为,在中性-弱碱性条件下的吸附速率最快,而在偏酸性和碱性条件下的吸附速率明显降低.其主要原因是砷

酸和亚砷酸的酸性不同.由图 5 可见,砷酸(H₃AsO₄)的酸性相对强些(pK_{a1} = 2.24, pK_{a2} = 6.76, pK_{a3} = 11.60),亚砷酸(H₃AsO₃)的酸性则较弱(pK_{a1}' = 9.23, pK_{a2}' = 12.10, pK_{a3}' = 13.41).随着溶液 pH 的变化,As() 与 As() 含氧酸根均显示不同的电性状态. As() 在 pH 8 以下是中性的 H₃AsO₃ 形式存在,在碱性条件下为带负电荷的 H₂AsO₃⁻ 形式存在;As() 在常见的水体 pH 范围内(4 ~ 10) 主要以带负电荷的 H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ 形式存在.经测试, HCO 在水溶液中的 pH_{ZPC} 约为 6.7, 在 pH < 6.7 时, HCO 带正电, pH > 6.7 后则带负电.而 As() 与 As() 在 HCO 粒子表面带负电荷的 pH 条件下的吸附效应仍然很强(图 2), 而且这种吸附与溶液的离子强度和共存阴离子浓度基本无关(图 4). HCO 对 2 种砷形态都吸附得很牢固,用 20 mL, 1 mol/L NaOH 溶液振荡脱附 6 h 的解吸效果只能达到吸附量的 50% 左右.故推测 As() 与 As() 在 HCO 粒子表面的主要吸附反应机理为不可逆的专性吸附^[13].

As()	H ₃ AsO ₃		H ₂ AsO ₃ ⁻	HAsO ₃ ²⁻	AsO ₃ ³⁻
As()	H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	
	pH 2.24	6.76	9.23	11.60	12.10 13.41

图 5 砷化合物的化学平衡电性状态

Fig. 5 Schematic diagram of chemical equilibrium of the arsenic compounds

如表 1 所示, HCO 对 As() 的理想容量(83 ~ 113 mg/g) 显示在 pH 4 ~ 9, 溶液碱性增大, 吸附容量也持续减少. H₃AsO₄ 在弱酸性或中性条件下可以解离, 生成 H₂AsO₄⁻ 或 HAsO₄²⁻. 经测定 HCO 的 pH_{ZPC} 与 pH 关系表明, HCO 吸附 As() 在弱酸性条件下最有利, pH 升高到一定程度后吸附能力减弱. 在低 pH 值时, As() 的吸附速率最快, 吸附容量最高(表 1), 而随 pH 值升高, 吸附速率明显下降, 但随着反应时间的延长, 吸附容量在 pH < 9 的范围内仍然相当可观. 说明 As() 的吸附机理主要是属于离子交换或配位络合的专性吸附^[13, 14], 故 H₂AsO₄⁻ 或 HAsO₄²⁻ 在 HCO 表面带负电的 pH 条件下仍然可以克服静电排斥力而达到相当的吸附容量; 但无论是静电吸引, 还是专性吸附, 都是在砷以阴离子形式存在而吸附剂以带正电时为最有利, 故在偏酸性条件下, 由于外加的静电吸引, As() 的吸附速率和吸附容量均达到了最佳水准.

表 1 吸附等温线拟和参数比较

Table 1 Parameters of the Langmuir equation for the adsorption of arsenite and arsenate on hydrous ceric oxide

pH	Arsenite			Arsenate		
	q_m	K_L	R	q_m	K_L	R
	/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
4	110	0.0681	0.986	113	0.0139	0.998
5	110	0.0370	0.996	107	0.0184	0.998
6	121	0.0463	0.993	98	0.0330	0.992
7	130	0.0263	0.997	92	0.0324	0.994
8	136	0.0286	0.997	83	0.0562	0.979
9	120	0.0692	0.994	83	0.0788	0.968
10	97	0.0610	0.999	63	0.0352	0.997
11	67	0.0309	1.000	45	0.0371	0.999

HCO 对 2 种砷形态均显示出相当大的吸附容量. 氢氧化铁, 氢氧化铝等常用砷吸附剂都显示出更易于吸附 $\text{As}(\text{III})$ [2, 5, 13], 但如表 1 所示, HCO 却对 $\text{As}(\text{V})$ 显示出更大的吸附容量. 对于 H_3AsO_3 , 在酸性-中性条件下不能解离, 需在较强碱性条件下才能解离为阴离子, 而此时 HCO 表面羟基化严重, 以带较多负电, 并不利于吸附. 在 pH 4 ~ 9 条件下, HCO 吸附 $\text{As}(\text{III})$ 的容量都很可观 (110 ~ 136 mg/g), 以上结果说明 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附机理应是专性吸附. 在中性或弱碱性条件下, H_3AsO_3 部分解离为 H_2AsO_3^- , HCO 带负电不多, 同时溶液中 OH^- 浓度不高, H_2AsO_3^- 与吸附剂表面的 $\text{Ce}(\text{IV})$ 较易进行络合, 此时表现为吸附量最大, 吸附速率最快. 在其他 pH 值条件下, $\text{As}(\text{III})$ 都比 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附速率慢, 也说明了 H_3AsO_3 需经过解离为阴离子的过程, 同时解离后形成的 H_2AsO_3^- 需克服更大的静电斥力后才能完成吸附. 但在碱性较强时, 这种专性吸附是在负电较强的表面上进行的, 所以反应进程较慢.

3 结语

氢氧化铈(HCO)对无机态 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$ 都显示了十分良好的吸附效果, 吸附容量大, 适用范围广, 共存的高浓度常见阴离子对砷的吸附吸附基本不产生影响, 是一种很有开发价值的新型除砷吸附材料. 自然污染地表/ 地下水体中砷的基本存在形式是 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$, 总浓度在 2 mg/L 左右 [1, 2], 使用以 HCO 为主要成分的吸附剂, 在自然 pH (4 ~ 9) 范围内, 可以有效地将 2 种状态的砷同时除去, 进而控制处理后浓度于 0.01 mg/L 以下, 同时处理过程中无须考虑水体的 pH 调节问题, 具有既简化操

作过程又节省处理费用的优点. 由于 HCO 的砷吸附容量大, 通过合理地加工处理, 有望通过少量的吸附剂投入处理大容量的污染水. 我国的内蒙古等内陆地区的生产/ 生活用地下水砷浓度过高问题还没有得到根本解决, 如能利用当地丰富的铈资源将这一技术发展投入应用, 必将促进有关砷污染问题的进一步有效解决. 今后需要解决的课题为: 探讨有效的解吸方法进行吸附剂的再生, 提高资源的利用率; HCO 的担持基体材料的开发与利用, 因地制宜的开发通水处理系统, 实现大量原水的快速有效处理.

参考文献:

- [1] Smedley P L, Kinniburgh D Q. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in nature waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 517 ~ 368.
- [2] 张岚, 陈昌杰. 我国高砷饮水的地理分布与暴露人群[J]. 卫生研究, 1997, 26(5): 310 ~ 313.
- [3] Chappell W R, Beck B D, Brown K G. Inorganic arsenic: a need and an opportunity to improve risk assessment, Environ [J]. Health Perspect, 1997, 105: 1060 ~ 1067.
- [4] WHO (2001) Environmental Health Criteria 224: Arsenic compounds 2nd edition. WHO, Geneva.
- [5] 德永修三. 水中からのヒ素の除去技術[J]. 水环境学会誌, 1997, 20(7): 452 ~ 454.
- [6] Hoerner G. Removal of arsenic experiences of commercial plants DV GW-Schriftenr[J]. Wasser, 1993, 82: 189 ~ 196.
- [7] Reid J. Arsenic occurrence: USEPA seeks a clearer picture[J]. J. Am. Water Works Assoc., 1994, 87(4): 114 ~ 126.
- [8] 杨姣兰, 何公理. 饮水除砷技术研究动态[J]. 中国地方病学杂志, 1998, 17(6): 338 ~ 340.
- [9] 今井秀秋, 野村顺治, 石桥, 小西德三[J]. 希土类氧化物水和物のイオン吸着性[J]. 日本化学会誌, 1987, 5: 807 ~ 813.
- [10] 宋宽秀, 李晓云, 颜秀茹, 王建萍, 张松平. 水合氧化铈的表征及其对氟离子的吸附作用[J]. 天津大学学报, 1999, 32: 739 ~ 744.
- [11] 张昱, 杨敏, 王桂燕, 黄霞. 利用稀土基无机合成材料去除饮用水中砷的研究[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 4 ~ 9.
- [12] Barra C M, Correia dos Santos M M. Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry[J]. Electroanalysis, 2001, 13(13): 1098 ~ 1104.
- [13] Pierce A L, Moore C B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide[J]. Water Res., 1982, 16: 1247 ~ 1253.
- [14] Hayes K F, Papelis C, Leckie J O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/ solution interfaces [J]. J. Colloid Interface Sci., 1988, 125: 717 ~ 726.