

地热水条件下砷在水合氧化铈表面的吸附机理研究

陈珊珊

指导教师

欧阳通教授

刘镇宗副教授

厦门大学

学校编码：10384
学号：22620091151172

密级_____

厦门大学

硕士学位论文

地热水条件下砷在水合氧化铈表面的
吸附机理研究

Study of Arsenic Adsorption Mechanism on Hydrrous Ceric
Oxide in Geothermal Water

陈珊珊

指导教师姓名： 欧阳通 教授

刘镇宗 副教授

专业名称： 环境工程

论文提交日期： 2012 年 5 月

论文答辩时间： 2012 年 6 月

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为厦门大学环境与生态学院环境工程专业水污染控制方向课题组的研究成果，获得国家自然科学基金项目 No.21077086的资助，在水污染控制技术实验室完成。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

砷是一种以高毒性而闻名的类金属元素，水环境中的砷对人体健康危害严重。近年来随着地热水开发利用的不断扩大，来源于地热水系统的砷污染正日益引起国内外研究者的注意。大规模开发伴随的高砷地热弃水直接排放是砷污染引发的原因之一，因此研究适合于中高水温区域和多组分共存条件下对砷的选择性吸附是吸附材料能否满足地热水除砷的关键。

本文以水合氧化铈（HCO）为吸附剂，研究不同温度下其对 As(III)和 As(V) 吸附动力学、等温吸附模式及多组分共存离子对吸附的影响，结合 XRD、SEM-EDS、FTIR、XPS 以及 XAS 光谱分析对吸附前后材料进行表征，探讨砷吸附反应机理。研究结果表明：

(1) HCO 对 As(III)和 As(V)的吸附在初始阶段能较好的符合 Elovich 方程模型，在吸附的全过程则符合拟二级动力学模型，同时符合颗粒内部扩散模型，表明吸附的速率控制步骤为颗粒内部扩散。在 pH=4.6 时，HCO 对 As(III)和 As(V) 的吸附速率均随温度的升高而升高。

(2) HCO 对 As(III)和 As(V)的等温吸附均符合 Langmuir 等温吸附模式，pH=4.6 时，HCO 对 As(III)和 As(V)的最大吸附量均随温度的升高而升高，90℃ 时分别达到 161.3 和 137.0 mg/g。热力学研究结果表明 HCO 对砷的吸附是自发进行的吸热过程，且温度越高吸附反应的自发程度越大。

(3) 多组分离子共存条件下 As(III)的去除率下降，主要是溶液中的阴离子，即 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 As(III)形成竞争吸附；As(V)的去除率升高，主要是共存多价阳离子与 As(V)相互作用形成共沉淀。

(4) XRD 和 SEM-EDS 分析表明吸附反应前后样品的晶型和结构没有发生变化但材料孔隙有所减少；FTIR 分析表明 HCO 表面 OH⁻在吸附中起重要作用，随着温度升高，As-O 的伸缩振动均向高频移动。HCO 对砷的吸附机理趋向于以化学吸附为主的专性吸附；XPS 和 XAS 分析表明 HCO 在吸附 As(III)过程中发生氧化还原反应，Ce(IV)被部分还原为 Ce(III)，而 As(III)则被氧化为 As(V)。

关键词：水合氧化铈；砷；地热水；吸附机理

Abstract

Arsenic is a ubiquitous metalloid element famous for its high toxic; it has great harm to human body in water environment. In recent years, with the increased development and utilization of geothermal water, arsenic pollution comes from the geothermal water system has drawn increasingly attention of researchers at home and abroad. The large-scale development of high arsenic geothermal water discharged directly into the environment is one of the reasons for arsenic pollution. So the study of high water temperature and multicomposition coexistence condition for the selective adsorption of arsenic could meet the key of geothermal water arsenic removal.

The research use Hydrous Ceric Oxide(HCO) as adsorbent, study the adsorption kinetics, adsorption isotherm and multicomposition coexistence ions for As(III) and As(V) in different temperatures, combined with XRD, SEM-EDS, FTIR, XPS and XAS to characterizing the materials before and after adsorption, in order to discuss the reaction mechanism of arsenic adsorption. The results of the study show that:

(1) The adsorption of As(III) and As(V) on HCO can better fit with Elovich equation in the initial stage and fit with pseudo-second order kinetic model in the whole process. The intro-particle diffusion model showed that the adsorption rate control step is intro-particle diffusion. The adsorption rate of As(III) and As(V) on HCO increased with the increase of temperature in pH 4.6.

(2) The adsorption isotherm of As(III) and As(V) on HCO both fit with Langmuir isotherm. The largest adsorption capacity increased with the increase of temperature in pH 4.6. For As(III) and As(V) q_{\max} is 161.3 and 137.0 mg/g respectively in 90°C. The thermodynamic study showed that the adsorption of arsenic is a spontaneous process, and the higher temperature is, the greater spontaneous degree react.

(3) In the multicomposition coexistence condition, the removal rate of As(III) declined, because SO_4^{2-} 、 Cl^- form competitive adsorption with As(III); the removal rate of As(V) increased, because multivalent cations form precipitation with As(V).

(4) XRD and SEM-EDS analysis showed that the material crystal structure and shape have not changed after arsenic adsorption, but material pore reduced. FTIR analysis showed that the surface OH⁻ in HCO plays an important role in adsorption. With the increase of temperature, As-O vibration moved to higher frequency. The adsorption mechanism of arsenic on HCO tends to be chemical adsorption. XPS and XAS analysis showed that redox reaction occurred during the process of As(III) adsorption, Ce(IV) was reduced to Ce(III), and As(III) was oxidized to As(V).

Keywords: Hydrous Ceric Oxide; Arsenic; Geothermal water; Adsorption mechanism

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 砷概述	1
1.2.1 砷的基本性质.....	1
1.2.2 水体中砷的存在形态.....	2
1.2.3 水体中砷的来源及危害.....	4
1.3 地热水砷污染现状	6
1.3.1 地热资源的利用.....	6
1.3.2 地热水开发带来的砷污染.....	8
1.4 除砷技术	9
1.4.1 沉淀法.....	9
1.4.2 离子交换法.....	10
1.4.3 膜分离法.....	10
1.4.4 生物法.....	11
1.4.5 吸附法.....	12
1.5 稀土材料的应用	13
1.5.1 稀土元素的性质及我国的稀土资源.....	13
1.5.2 稀土材料在水处理中的应用.....	15
1.6 国内外砷吸附机理研究进展	18
1.7 研究意义、目标、内容及技术路线	20
1.7.1 研究意义.....	20
1.7.2 研究目标.....	21
1.7.3 研究内容.....	21
1.7.4 技术路线.....	22

第二章 材料与方法	23
2.1 实验试剂和仪器	23
2.1.1 实验试剂.....	23
2.1.2 水合氧化铈.....	24
2.1.3 实验仪器.....	24
2.2 吸附实验原理与理论依据	25
2.2.1 吸附动力学模式.....	25
2.2.2 等温吸附模式.....	27
2.2.3 动力学热力学常数.....	29
2.3 吸附实验设计与操作方法	30
2.3.1 砷含量检测方法.....	30
2.3.2 动力学实验.....	32
2.3.3 等温吸附实验.....	33
2.3.4 多组分共存实验.....	33
2.4 吸附前后材料表面性质分析	35
2.4.1 X 射线衍射分析.....	36
2.4.2 扫描电镜及能谱分析.....	36
2.4.3 Fourier 变换红外光谱分析.....	37
2.4.4 X 射线光电子能谱分析.....	37
2.4.5 X 射线吸收光谱分析.....	37
第三章 吸附结果与讨论	39
3.1 HCO 对砷的吸附动力学研究	39
3.1.1 三价砷吸附动力学.....	39
3.1.2 五价砷吸附动力学.....	47
3.1.3 活化能.....	55
3.2 HCO 对砷的等温吸附研究	56
3.2.1 三价砷等温吸附.....	56
3.2.2 五价砷等温吸附.....	62
3.2.3 自由能变、焓变、熵变.....	67

3.3 多组分共存条件 HCO 对砷的吸附研究.....	68
3.3.1 不同浓度多组分共存吸附.....	68
3.3.2 无多价阳离子不同浓度多组分共存吸附.....	70
3.3.3 砷氟共存多组分共存吸附.....	72
3.4 本章小结.....	73
第四章 吸附机理探讨.....	74
4.1 X 射线衍射分析.....	74
4.2 扫描电镜及能谱分析.....	76
4.3 Fourier 红外光谱分析.....	80
4.4 X 射线光电子能谱分析.....	82
4.5 X 射线吸收光谱分析.....	90
4.5.1 X 射线吸收近边结构.....	90
4.5.2 扩展 X 射线吸收精细结构.....	92
4.6 本章小结.....	93
第五章 论文结论、创新点与展望.....	94
5.1 结论.....	94
5.2 创新点.....	95
5.3 不足与展望.....	96
5.3.1 研究的不足之处.....	96
5.3.2 今后的展望.....	96
参考文献.....	97
攻读硕士学位期间发表的论文.....	107
致谢.....	108

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.2 Overview of arsenic	1
1.2.1 Basic properties of arsenic	1
1.2.2 Arsenic speciation in water	2
1.2.3 The source and harm of arsenic	4
1.3 Arsenic pollution in geothermal water	6
1.3.1 Use of geothermal resource	6
1.3.2 Arsenic pollution brought by geothermal water	8
1.4 Arsenic removal technology	9
1.4.1 Precipitation	9
1.4.2 Ion exchange	10
1.4.3 Membrane separation	10
1.4.4 Biological method	11
1.4.5 Adsorption method	12
1.5 The application of rare earth materials	13
1.5.1 Properties of rare earth and resource	13
1.5.2 Application of rare earth in water treatment	15
1.6 Mechanism of arsenic removal by adsorption	18
1.7 Significance, objectives, contents and technical route of research	20
1.7.1 Significance of research	20
1.7.2 Objectives of research	21
1.7.3 Contents of research	21
1.7.4 Technical route of research	22

Chapter 2 Materials and methods	23
2.1 Experimental reagents and instruments	23
2.1.1 Experimental reagents	23
2.1.2 Hydrous ceric oxide	24
2.1.3 Experimental instruments	24
2.2 Theory of adsorption experiment	25
2.2.1 Adsorption kinetics	25
2.2.2 Adsorption isotherm	27
2.2.3 Kinetics and thermodynamics constant	29
2.3 Adsorption experiment design and operation method	30
2.3.1 Arsenic detection method	30
2.3.2 Adsorption kinetics experiment	32
2.3.3 Adsorption isotherm experiment	33
2.3.4 Multicomponent coexistence experiment	33
2.4 Material surface properties and analysis	35
2.4.1 XRD	36
2.4.2 SEM-EDS	36
2.4.3 FTIR	37
2.4.4 XPS	37
2.4.5 XAS	37
Chaper 3 Adsorption result and discussion	39
3.1 Adsorption kinetics	39
3.1.1 Adsorption kinetics of As(III)	39
3.1.2 Adsorption kinetics of As(V)	47
3.1.3 Activation energy	55
3.2 Adsorption isotherm	56
3.2.1 Adsorption isotherm of As(III)	56
3.2.2 Adsorption isotherm of As(V)	62
3.2.3 Free energy, enthalpy, entropy change	67

3.3 Multicomponent coexistence	68
3.3.1 Different concentrations.....	68
3.3.2 Different concentrations without multivalent cations.....	70
3.3.3 Arsenic and fluorid coexistence.....	72
3.4 Conclusions	73
Chapter 4 Adsorption mechanism	74
4.1 XRD	74
4.2 SEM-EDS	76
4.3 FTIR	80
4.4 XPS	82
4.5 XAS	90
4.5.1 XANES.....	90
4.5.2 EXAFS.....	92
4.6 Conclusions	93
Chapter 5 Conclusions, innovations and prospects	94
5.1 Conclusions	94
5.2 Innovations	95
5.3 Shortages and prospects	96
5.3.1 Shortages.....	96
5.3.2 Prospects.....	96
References	97
Paper published	107
Acknowledgments	108

第一章 绪论

1.1 引言

随着世界传统能源供应日益紧张,对环境的影响日趋严重,特别是高品位的常规能源匮乏,使得人们不得不寻找新的代替能源。可再生能源的出现为缓和和解决国际范围内的能源危机带来了新希望,其中地热水作为一种新型能源和宝贵的水资源,与其它常规能源相比较,具有分布广、成本低、易于开采,并可直接利用等优点^[1],越来越受到人们的重视。

我国的地热资源极为丰富,分布又广,作为一种清洁能源已被大量开发和利用^[2]。然而随着利用的深入,问题也随之显现出来。水质调查表明,地热水质虽然依地域分布、地质构造和开采深度有所不同,但由于地热水成因决定了其高矿化度和多组分的特点,同时在相当一部分地热水中,微量元素和重金属如砷、氟、汞、镉、硼等都有超标^[3]。其中砷由于其高毒性和致癌性,对人体危害极大,被国内外研究者所广泛关注。因此,研究地热水条件下砷的去除对提高地热水的利用价值、保护人类健康和环境具有重要意义。近年来,以稀土元素为主要吸附成分的新型吸附剂的研究开发在国内外倍受关注。稀土资源作为我国的优势矿产之一,储量丰富,其中以铈元素蕴藏量和产量最大^[4]。本课题组前期研制的水合氧化铈对砷具有良好的选择吸附能力,同时在中低温条件下吸附量随温度升高而升高。因此,有必要对中高温条件及多组分共存时水合氧化铈对砷的吸附情况进行研究,发掘其作为地热水除砷材料的应用潜力。

1.2 砷概述

1.2.1 砷的基本性质

砷(Arsenic)是一种以高毒性而闻名的类金属元素(metalloid element),化学性质介于金属元素和非金属元素之间。砷和氮、磷、锑、铋同属于元素周期表

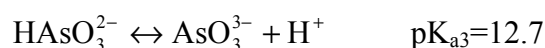
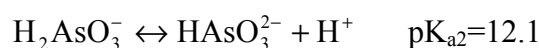
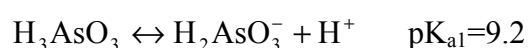
VA 族元素，砷在第四周期，元素符号为 As，原子序数为 33，相对原子质量为 74.921。砷有黄、灰、黑三种同素异形体，在室温下最稳定的是灰色的、菱形的金属型的 α -砷，化学活性不高，不溶于水，有较好的传热和导电性能，常温时在空气中缓慢的氧化，呈粉末状的砷与氧化剂混合时能迅速的燃烧生成三氧化二砷^[5]。基态砷原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ ，测得基态谱项为 4S ，表明它有三个单电子占据的轨道，即价电子层结构为 $4s^2 4p_x^1 4p_y^1 4p_z^1$ ^[6]，可以表现出多种价态，最常见的是-3、+3 和+5 价，主要价态为三价和五价。

自然界中砷极少以单质状态存在，砷在地壳中的含量约为 1.5-3 mg/kg，排第 20 位，海水中排第 14 位，人体中排第 12 位^[7]。除发现少量的天然砷外，已知有 300 多种含砷矿物，最普通的矿物是：砷化物矿，如砷黄铁矿 (FeAsS)、硫砷黄铁矿 (FeAsS₂)、辉砷镍矿 (NiAsS)、砷镍矿 (NiAs₂)、砷铁矿 (FeAs₂)、红砷镍矿 (NiAs)；硫化物矿，如雌黄 (As₂S₃)、雄黄 (As₄S₄)；氧化物矿，如白砷矿 (As₂O₃)；砷酸盐矿，如毒石 (CaHAsO₄·2H₂O)。此外，海水中平均含有 1.1 $\mu\text{g/L}$ 的砷，在矿泉水、土壤和人体中都有微量的砷^[8]。

1.2.2 水体中砷的存在形态

环境中的砷以无机和有机状态存在，一般认为有机状态的砷是无毒的，而无机状态的砷具有毒性作用。无机状态的砷主要以亚砷酸盐[Arsenite, As(III)]和砷酸盐[Arsenate, As(V)]形态存在，As(III)比 As(V)的毒性高 60 倍^[9]。存在于地表水和地下水中的 As(III)和 As(V)在较宽的 pH 范围内都处于可溶性状态。在有氧条件下，As(V)更为稳定，是砷的主要存在形式；而在无氧条件下，As(III)是主要存在形式。氧化还原电位 (Eh) 和酸碱度 (pH) 是控制水溶液中砷的形态分布的主要因素，图 1.1 为不同 pH 值及 Eh 值下砷的形态，图 1.2 分别为不同 pH 下，As(III)和 As(V)各形态分布百分比。

水体中的 H₃AsO₃ 可电离生成亚砷酸根等离子：



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库