

学校编码: 10384
学号: 22620111151432

密级_____

厦门大学

硕士 学位 论文

铁氧化物及铁锰复合氧化物对砷的吸附及其应用研究

Study of arsenic adsorption on Fe (hydr)oxides and Fe-Mn
binary oxide and its application

彭昌军

指导教师姓名: 欧阳通 教 授
王远鹏 副教授
专业名称: 环 境 工 程
论文提交日期: 2014 年 4 月
论文答辩时间: 2014 年 5 月

2014 年 5 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（_____）课题组的研究成果，获得（国家“973”计划项目（2013CB733505），国家自然科学基金项目（No.21077086）的资助，在（_____）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

目 录

摘要	VII
Abstract	IX
第一章 绪论	1
1.1 砷概述	1
1.1.1 砷的基本性质	1
1.1.2 砷的来源及危害	2
1.1.3 砷在水体中的存在形态	2
1.2 除砷方法	3
1.3 砷的吸附研究进展	4
1.3.1 几种常用的砷吸附剂	5
1.3.2 铁氧化物对砷的吸附研究进展	6
1.3.3 锰氧化物对砷的吸附研究进展	8
1.4 沼液中砷的污染现状及去除技术	9
1.5 研究意义、目的及研究内容	10
1.5.1 研究意义及目的	10
1.5.2 研究内容	10
第二章 实验材料与方法	12
2.1 实验仪器与设备	12
2.2 实验试剂	12
2.3 测定方法	12
2.3.1 砷的测定方法	12
2.3.2 磷的测定方法	13
2.3.3 铁的测定方法	14
2.4 表征分析方法	16
2.4.1 透射电镜	16
2.4.2 X 射线衍射	16

2.4.3 傅立叶红外光谱.....	16
2.4.4 X 射线吸收光谱.....	17
2.4.5 X 射线光电子能谱.....	18
第三章 不同铁氧化物对 As(V)的吸附研究.....	20
3.1 引言.....	20
3.2 实验部分.....	20
3.2.1 铁氧化物的制备.....	20
3.2.2 吸附等温线.....	21
3.2.3 pH 及离子强度影响实验.....	21
3.2.4 外加 Fe ³⁺ 对水铁矿吸附 As(V)的影响.....	21
3.2.5 砷和磷的竞争性吸附实验.....	21
3.2.6 表征分析的样品准备.....	22
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 铁氧化物结构表征.....	22
3.3.2 吸附等温线.....	23
3.3.3 pH 及离子强度对铁氧化物吸附 As(V)的影响.....	25
3.3.4 吸附 As(V)后铁氧化物的表征分析结果.....	28
3.3.4.1 扩展 X 射线吸收精细结构.....	28
3.3.4.2 X 射线衍射分析.....	30
3.3.4.3 傅立叶红外光谱分析.....	31
3.3.5 外加 Fe ³⁺ 对水铁矿吸附 As(V)的影响.....	35
3.3.6 砷和磷的竞争性吸附实验.....	35
3.4 本章小结.....	38
第四章 铁锰复合氧化物对 As(III)、As(V)的吸附研究及在沼液中的应用.....	39
4.1 引言.....	39
4.2 实验部分.....	39
4.2.1 铁锰复合氧化物 (FMBO) 的制备及表征.....	39

4.2.2 As(III)的吸附动力学实验.....	40
4.2.3 吸附等温线.....	40
4.2.4 pH 及离子强度影响实验.....	40
4.2.5 共存物质影响实验.....	40
4.2.6 FMBO 对实际沼液中 As(III)、As(V)吸附实验.....	41
4.3 结果与讨论.....	41
4.3.1 FMBO 结构表征.....	41
4.3.2 吸附动力学.....	42
4.3.3 吸附等温线.....	43
4.3.4 pH 及离子强度对 FMBO 吸附 As(III)、As(V)的影响.....	45
4.3.5 吸附 As(III)、As(V)后 FMBO 的表征分析结果.....	46
4.3.5.1 红外光谱分析.....	46
4.3.5.2 X 射线光电子能谱分析.....	47
4.3.6 共存物质影响实验.....	50
4.3.6.1 Zn ²⁺ 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V)的影响.....	50
4.3.6.2 磷酸根对 FMBO 吸附 As(III)、As(V)的影响.....	50
4.3.6.3 有机物对 FMBO 吸附 As(III)、As(V)的影响.....	52
4.3.7 FMBO 对实际沼液样品中砷的吸附.....	53
4.4 本章小结.....	54
第五章 论文结论、创新点及建议.....	55
5.1 结论.....	55
5.2 创新点.....	56
5.3 建议.....	56
参考文献.....	57
附 录	64
攻读硕士学位期间发表的论文.....	66
致谢	67

Table of Contents

Abstract	IX
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview of arsenic.....	1
1.1.1 Basic properties of arsenic.....	1
1.1.2 The resource and harm of arsenic.....	2
1.1.3 Arsenic speciation in water.....	2
1.2 Arsenic removal method.....	3
1.3 Research progress of arsenic adsorption.....	4
1.3.1 commonly used adsorbent for Arsenic.....	5
1.3.2 Overview of arsenic adsorption by iron (hydr)oxides.....	6
1.3.3 Overview of arsenic adsorption by manganese oxides.....	8
1.4 Arsenic pollution status in Biogas slurry and removal method.....	9
1.5 The purpose, significance and content of this research.....	10
1.5.1 The purpose and significance of this research.....	10
1.5.2 The content of this research.....	10
Chapter 2 Experimental materials and methods.....	12
2.1 Experimental instruments and equipments.....	12
2.2 Experimental reagents.....	12
2.3 Determination methods.....	12
2.3.1 Detemination of arsenic.....	12
2.3.2 Detemination of phosphorus.....	13
2.3.3 Detemination of iron.....	14
2.4 Characterization analytical methods.....	16
2.4.1 Transmission electron microscope.....	16
2.4.2 X-ray diffraction.....	16
2.4.3 Fourier transform infrared spectrometer.....	16
2.4.4 X-ray absorption spectroscopy.....	17
2.4.5 X-ray photoelectron spectroscopy.....	18

Chapter 3 Adsorption Mechanism of As(V) on iron (hydr)oxides...20

3.1 Foreword.....	20
3.2 Experiments.....	20
3.2.1 Preparation of ferrihydrite, goethite and hematite.....	20
3.2.2 Adsorption isotherm.....	21
3.2.3 Effect of pH and ionic strengths.....	21
3.2.4 Effect of added iron ion on arsenate adsorption capacity.....	21
3.2.5 Competitive adsorption of arsenate and phosphate.....	21
3.2.6 Sample preparation for characterization.....	22
3.3 Results and discussion.....	22
3.3.1 Characterization of iron (hydr)oxides.....	22
3.3.2 Adsorption isotherm.....	23
3.3.3 Effect of pH and ionic strengths.....	25
3.3.4 The characterization results of As(V)-iron (hydr)oxides.....	28
3.3.4.1 EXAFS.....	28
3.3.4.2 XRD.....	30
3.3.4.3 FTIR.....	31
3.3.5 Effect of added iron ion on arsenate adsorption capacity.....	35
3.3.6 Competitive adsorption of arsenate and phosphate.....	35
3.4 Conclusions.....	38

Chapter 4 Adsorption Mechanism of arsenic on Fe-Mn binary oxide and its application in biogas slurry.....39

4.1 Foreword.....	39
4.2 Experiments.....	39
4.2.1 Preparation and characterization of Fe-Mn binary oxide.....	39
4.2.2 Adsorption kinetics of As(III).....	40
4.2.3 Adsorption isotherm.....	40
4.2.4 Effect of pH and ionic strengths.....	40
4.2.5 Effect of co-existing matter.....	40

4.2.6 FMBO adsorb Arsenic in actual biogas slurry.....	41
4.3 Results and discussion.....	41
4.3.1 Characterization of FMBO.....	41
4.3.2 Adsorption kinetics of As(III).....	42
4.3.3 Adsorption isotherm.....	43
4.3.4 Effect of pH and ionic strengths.....	45
4.3.5 The characterization results of As(V) and As(III)-FMBO.....	46
4.3.5.1 FTIR.....	46
4.3.5.2 XPS.....	47
4.3.6 Effect of co-existing matter.....	50
4.3.6.1 Effect of Zn ²⁺ on arsenic adsorption capacity.....	50
4.3.6.2 Effect of phosphate on arsenic adsorption capacity.....	50
4.3.6.3 Effect of organic matter on arsenic adsorption capacity.....	52
4.3.7 FMBO adsorb Arsenic in actual biogas slurry.....	53
4.4 Conclusions.....	54
Chapter 5 Conclusions, innovations and prospects.....	55
5.1 Conclusions.....	55
5.2 innovations.....	56
5.3 prospects.....	56
Reference.....	57
Appendix.....	64
Paper published.....	66
Acknowledgement.....	67

摘要

随着我国沼气工程的迅猛发展，沼液量也大幅增加。由于沼气发酵的原料如畜禽类粪便等中含有大量的重金属，导致沼液中的重金属污染越来越严重，严重威胁着食品安全及人类健康。砷作为沼液中主要重金属污染物之一，且是一种高毒性的致癌物受到了广泛关注。铁锰氧化物在水体沉积物及土壤中分布广泛，且具有比表面积大和较高的氧化还原活性等特点使其在控制砷污染方面发挥着重要的作用。本课题以铁氧化物及铁锰复合氧化物为研究对象，研究三种铁氧化物（水铁矿、针铁矿及赤铁矿）在不同溶液 pH 条件下对 As(V)的吸附机理以及铁锰复合氧化物对 As(III)、As(V)的吸附氧化特性及共存物质对吸附效果的影响。本研究主要结论如下：

(1) 在溶液 pH=3.0 时，水铁矿通过表面络合及表面沉淀反应共同作用吸附 As(V)；在 pH=9.0 时，As(V)只在水铁矿表面形成双齿双核表面络合物，不产生表面沉淀。针铁矿及赤铁矿在不同 pH 条件下都只是通过表面络合反应吸附 As(V)，且生成双齿双核表面络合物。

(2) 在吸附过程中铁氧化物是否溶解释放出 Fe³⁺是导致表面沉淀产生的关键。其中铁氧化物的种类及溶液的 pH 对 Fe³⁺溶出的起着决定作用。另外，吸附时间的长短及 As(V)的初始浓度也影响着表面沉淀的形成。

(3) 铁锰复合氧化物对 As(III)、As(V)均具有吸附除砷速率快及吸附容量大等特点，且对 As(III)的饱和吸附量 (111.10 mg·g⁻¹) 明显高于相同条件下 As(V) 的饱和吸附量 (71.40 mg·g⁻¹)。As(III)和 As(V)是通过与铁锰复合氧化物表面的 Fe-OH 基团进行交换并形成内层络合物的形式被 FMBO 吸附，且 As(III)的吸附是吸附和氧化共同作用的结果。在吸附氧化 As(III)过程中，吸附剂表面释放出的 Mn²⁺以及 Mn²⁺的溶出导致吸附剂表面结构发生破坏是使铁锰复合氧化物对 As(III)的饱和吸附量高于 As(V)的主要原因。

(4) Zn²⁺的存在能够促进 FMBO 对 As(III)、As(V)的吸附；磷酸根对 As(III)、As(V)的吸附有明显的抑制作用，同时磷的添加顺序的不同对砷吸附效果的影响也不同。另外，有机物（腐殖酸、动物蛋白及尿素）对 As(III)、As(V)的影响不大，适合应用于有机物含量丰富的沼液中砷的去除。

关键词：铁氧化物；铁锰复合氧化物；砷；吸附；沼液

Abstract

With the rapid development of biogas project in China, biogas slurry also increases significantly. Since methane fermentation feedstock such as livestock and poultry contain a lot of heavy metals, which resulting from heavy metal pollution is getting worse and seriously threatening food safety and human health. Arsenic is one of the main heavy metal pollutants in biogas slurry and a highly toxic carcinogen, therefore the treatment of arsenic in biogas slurry become imperative. Iron and manganese oxides, distributing widely in sediment and soil, have a huge surface area and high redox activity and make them play an important role in controlling arsenic contamination in water. This paper regarded iron (hydr)oxides and Fe-Mn binary oxide (FMBO) as research objects. The adsorption mechanism of arsenate (As(V)) by ferrihydrite, hematite and magnetite at different pH conditions were studied. And the adsorption and oxidation efficiency of arsenate and arsenite (As(III)) by FMBO and the influences of co-existing matter which were generally present in biogas slurry were also examined. The results were as follows:

(1) As(V) was adsorbed on goethite and hematite surfaces only by forming bidentate corner-sharing complex (²C) on the surface at acidic or alkaline solutions (e.g. pH=3.0, 9.0). The removal of arsenate by ferrihydrite was via a surface complexation and a surface precipitation reaction at acidic solution (e.g. pH=3.0), with the surface precipitation dominating at longer time intervals, whereas ferrihydrite adsorbed As(V) only via surface complexation.

(2) Whether formation of surface precipitate mainly depended on the presence of dissolved Fe³⁺ and the release of Fe³⁺ were determined by the pH of bulk phase and nature of adsorbent. Furthermore, adsorption time and initial concentration of As(V) also affect the formation of surface precipitate.

(3) Fe-Mn binary oxide had strong adsorption ability to both As(III) and As(V) and the maximum adsorption capacity was 111.10、71.40 mg·g⁻¹ respectively. As(III) and As(V) adsorbed on FMBO surfaces through forming inner-sphere surface complexes by ligand exchange with hydroxyl groups, and As(III) removal by FMBO

was through a oxidation and adsorption combined process. During the adsorption process, released Mn²⁺ and increased new adsorption sites resulting from destruction of surface structure were the main reasons why adsorption capacity of As(III) was higher than As(V).

(4) Zinc ion could promote As(III) and As(V) adsorption on FMBO and the adsorption capacity increased with the increasing of zinc ion concentration. Phosphate had significant effect on As(III) and As(V) removal, and the effect of the addition order of phosphate on arsenic adsorption capacity was also different. However, organics such as humic acid, animal protein and carbamide had no significant effect on As(III) and As(V) removal.

Keywords: Fe (hydr)oxides; Fe-Mn binary oxide; Arsenic; Adsorption; Biogas slurry

第一章 绪论

近年来，随着我国国民经济平稳较快发展，能源将继续保持增长的趋势，为缓解能源短缺的矛盾，沼气工程近年来在中国得到迅猛发展^[1]。沼气工程产生的沼液相应大幅增加。目前，因其养分全面，含有丰富的矿物质及有机质，具有突出的肥效，沼液的主要利用方式是直接消纳于附近农田^[2]。但是，为促进牲畜的生长，通常会在配合饲料中添加 As、Cu、Fe、Zn 等重金属，如在我国每年共使用的微量重金属元素添加剂约为 18 万吨，但牲畜对微量重金属的实际利用量不足 6 万吨，这必然导致畜禽排泄物中富含有大量的重金属。显然，这部分牲畜粪便进入沼气工程中，经厌氧发酵后就会使残余沼液存在重金属超标的风险^[3,4]。目前对于沼液中重金属含量及其安全性问题的研究报道日益增多，施用沼液是否安全也越来越受到人们的关注。前期项目组在调查全国沼气工程沼液组分时发现 As 是的沼液中的主要重金属污染物之一。砷是对人体健康毒性最强、危害性最大的几种污染元素之一，可以引发多种疾病，对人体健康存在着潜在的威胁^[5]。如果沼液中的 As 不经处理直接施用于农田或排放不仅会降低沼液的农用价值，还会造成严重的环境污染。因此，研究沼液中 As 的去除对于沼液的进一步开发利用显得非常重要。

1.1 砷概述

1.1.1 砷的基本性质

砷（Arsenic）位于元素周期表第四周期 VA 族，是典型的非金属元素到典型金属元素的过渡元素。它的化学性质类似于非金属磷，均为六方晶型正四面体。砷的熔点较低，易挥发，其常温下在水中和空气中都相对比较稳定，但是却能和王水及浓硫酸等发生反应。因其物理性质类似于金属，有光泽，且可以传热导电，故称为类金属。基态砷原子的价电子层结构为 $4S^24P_x^14P_y^14P_z^1$ ，表明它有三个单电子占据的轨道，可表现出多种价态（-3、+3 和+5），主要价态为正三价和正五价^[6]。

自然界中砷极少以单质状态存在，砷在地壳中的含量约为 $1.5\sim3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，海水中平均含有 $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷，在矿泉水、土壤及人体中都含有微量的砷。目

前已知有 300 多种含砷矿物，最普通的矿物有砷化物矿、硫化物矿、氧化物矿及砷酸盐矿等。

1.1.2 砷的来源及危害

环境中砷的来源主要有自然作用和人为活动。自然作用主要包括火山爆发、岩石及矿物风化等。在自然条件下，含砷矿物通过风化作用使砷释放出来，并进入水体及土壤环境中，一部分与 Fe、Ca、Al 等阳离子反应生成难溶性的砷酸盐，一部分被吸附到铁的氧化物及其他土壤颗粒上，同时，微生物也能把无机砷转化为有机砷，如甲基砷等，这些反应控制着砷在环境中的迁移转化并构成了砷的天然来源^[7]。人为活动是环境中砷污染的主要来源，主要是指人类通过开采、冶炼等人为过程，将自然状态的砷释放到水体、土壤和空气中。煤的燃烧及某些有色金属的开发和冶炼中，经常会有含砷物质排出，污染四周环境。另外，砷化物的广泛利用，使含砷化合物进入空气中，造成大气污染，并随着降雨等逐渐累积在沉积物中，造成周边环境污染。如含砷农药的生产和使用，还有作为玻璃、木材、制革、纺织、化工等产业的原材料，均增加了环境中的砷污染量^[8]。

砷及其所有化合物都是剧毒的，内服 0.1 g As₂O₃ 就可使人致死，空气中砷的最高许可浓度为 0.3 mg·m⁻³。砷的毒性与其化合物有关，无机砷氧化物及含氧酸是最常见的砷中毒原因。在所有的砷化合物中，毒性最强的是 AsH₃，常见砷化合物的毒性由大至小依次是：砷化氢，氧化亚砷，亚砷酸盐，砷酸盐，甲基砷，二甲基砷等^[9]。一般认为，砷的毒性主要是由于与人体细胞中酶的巯基结合或者置换酶活性中心的铜和锌，从而使酶失去活性，影响细胞正常代谢，致使细胞死亡^[10]。砷中毒包括急性中毒和慢性中毒。急性中毒表现为恶心，呕吐，腹痛，大便有时混有血液，四肢通性痉挛，少尿，无尿昏迷，抽搐，呼吸麻痹而死亡。慢性中毒主要表现为消化系统症状，如肝肾损害，皮肤色素沉积，角化过度以及多发性周围神经炎，可致肺癌、皮肤癌等。根据动物实验资料提出，人体的砷需要量为 6.25 μg/4.18 MJ~12.5 μg/4.18 MJ，世界各地砷的摄入量一般为 12~40 μg^[11]。在正常情况下，人每天摄入的砷总量与每天排出的砷总量相当，因此不会引起中毒，只有当机体的摄入量超过了排出量的时候就危害人体健康。为保证人体健康，我国生活饮用水中的砷标准为 10 μg·L⁻¹；在《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中规定 I、II、III 类水体中砷含量不得超过 50 μg·L⁻¹。

1.1.3 砷在水体中的存在形态

砷在水体中随着水体环境的变化发生迁移和转化。水体 pH 和氧化还原电位 Eh 对砷形态的影响很大, 图 1.1 为不同 pH 和 Eh 值下砷的形态。在有氧条件下, As(V)更稳定, 是砷的主要存在形式; 而在无氧条件下, As(III)是主要的存在形式。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的状态, 在中性条件下 As(V)主要以带负电荷的 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 形式存在, 而 As(III)主要以分子态的 H_3AsO_3 形式存在, 不易被带电荷的物质吸附, 移动性高^[8]。

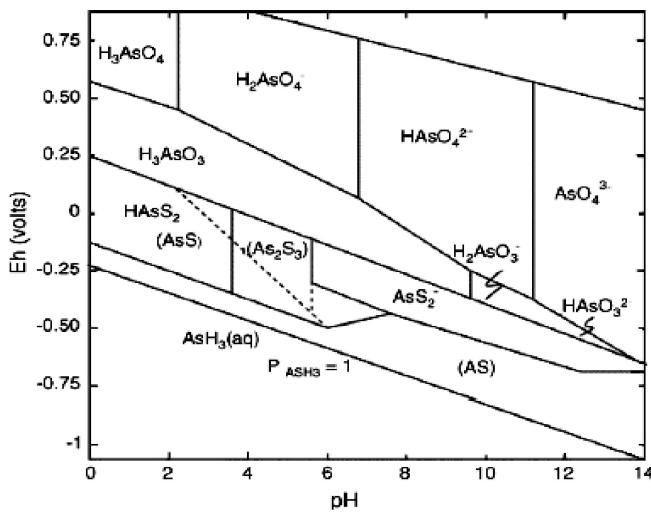


图 1.1 三价砷和五价砷的Eh-pH电位图^[8]

Fig. 1.1 The diagram of Eh-pH of arsenite and arsenate^[8]

1.2 除砷方法

与其它重金属去除方法一样，砷的处理方法分为三类：即化学法、物理化学法和生化法，主要包括沉淀法（混凝法），离子交换法，膜分离法，生化法，吸附法等。

沉淀法主要是利用外加药剂与砷污染物发生物理或化学作用，形成沉淀或絮凝体矾花，从水体中分离出来，达到除砷的目的^[12]。由于钙、铁、钡、镁盐及其硫化物能与砷形成难溶的砷酸盐，沉淀法常以这类盐作为沉淀剂。另外，形成难溶性盐的反应大多数是在较高 pH 值的条件下进行，而金属离子本身也会形成氢氧化物的共沉淀，使得除砷效率也大大提高。通常亚砷酸盐的溶解度一般都比砷

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.

厦门大学博硕士论文数据库