

研究论文

铁锰复合氧化物对 As(III)、As(V) 的吸附研究及其在沼液中的应用

彭昌军¹, 姜秀丽¹, 计红芳¹, 王远鹏², 欧阳通¹, 李清彪^{1,2,3}

(¹厦门大学环境与生态学院环境科学与工程系, 福建 厦门 361102; ²厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005; ³泉州师范学院化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000)

摘要: 研究了铁锰复合氧化物 (FMBO) 吸附去除 As(III)、As(V) 的性能。结果表明 FMBO 对 As(III)、As(V) 均具有较好的吸附能力, 其饱和吸附量分别为 111.10、71.40 mg · g⁻¹。As(III) 和 As(V) 是通过与 FMBO 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。另外, 沼液中共存离子对 As(III) 和 As(V) 的吸附有不同的影响。Zn²⁺ 能够增加 FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量, 且增加幅度随着 Zn²⁺ 浓度的增加而增加; 磷酸根对 As(III)、As(V) 的吸附有明显的抑制作用, 当磷与砷的分子摩尔比为 1 时, FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量分别降低了 34.70%、31.50%; 但是有机物 (腐殖酸、动物蛋白及尿素) 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响不大。利用 FMBO 对实际沼液中的砷进行吸附, 结果表明砷的去除率平均达到 65% 左右, 使吸附后某些沼液中砷的浓度达到生活饮用水标准和地表水排放标准。因此, 将 FMBO 用于砷污染的沼液及水体的治理具有很好的应用前景。

关键词: 铁锰复合氧化物; 砷; 吸附; 氧化; 沼液

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.05.041

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 05—1848—08

Adsorption behavior of Fe-Mn binary oxide towards As(III) and As(V) and its application in biogas slurry

PENG Changjun¹, JIANG Xiuli¹, JI Hongfang¹, WANG Yuanpeng², OUYANG Tong¹, LI Qingbiao^{1,2,3}

(¹Department of Environment Engineering, School of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China;

²Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ³School of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian, China)

Abstract: The adsorption behavior of arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)) by Fe-Mn binary oxide (FMBO) was studied. The results indicated that FMBO 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) were adsorbed on FMBO surface through forming inner-sphere surface complexes by ligand exchange with hydroxyl groups, and As(III) removal by FMBO was through an oxidation and adsorption combined process. In addition, the influences of co-existing substances generally present in biogas slurry were examined. Zinc ion could promote As(III) and As(V) adsorption on FMBO and the adsorption capacity increased with increasing zinc ion concentration. Phosphate had significant effect on As(III) and As(V) removal. When P/As ratio was equal to 1, the adsorption capacity of As(III) and As(V) was reduced by 34.70%, 31.50%, respectively. However, organics, such as humic

2013-12-30 收到初稿, 2014-02-18 收到修改稿。

联系人: 李清彪。第一作者: 彭昌军 (1989—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB733505); 国家自然科学基金项目 (21077086)。

Received date: 2013-12-30.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao, kelqb@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China(2013CB733505) and the National Natural Science Foundation of China(21077086).

acid, animal protein and carbamide had no significant effect on As(III) and As(V) removal. Moreover, FMBO as adsorbent for removal arsenic of actual biogas slurry was investigated. The average removal rate of arsenic of actual biogas slurry was about 65%, decreasing the arsenic concentration of some biogas slurry to the drinking water and surface water discharge standard. Therefore, FMBO could be an attractive adsorbent for both As(V) and As(III) removal from biogas slurry.

Key words: Fe-Mn binary oxide; arsenic; adsorption; oxidation; biogas slurry

引 言

沼气工程近年来在中国迅猛发展, 沼气工程在处理畜禽粪便、农作物秸秆等废弃物生产沼气的同时, 也会产生大量的沼液这一副产物^[1]。由于沼液中含有大量的有机物、氨氮和丰富的磷元素, 因此在农业上被广泛使用比如直接施肥、浸种等, 然而, 沼液中同时含有大量的重金属如 As、Zn、Cu 等^[2-3], 污染农产品并危害人体健康。前期项目组在调查全国沼气工程沼液组分时发现砷是沼液中主要污染物, 如果沼液中的砷不经处理直接排放必将造成严重的环境污染。因此, 研究沼液中的砷的去除对于沼液的进一步开发利用显得非常重要。

砷在沼液中主要以亚砷酸盐 (As(III)) 和砷酸盐 (As(V)) 的形式存在, 且 As(III) 具有很高的亲水性, 其迁移性和毒性比 As(V) 高 60 倍^[4]。然而通常对 As(V) 具有良好吸附能力的除砷材料如铁铝的氧化物及天然矿物质 (膨润土、活性炭、沸石) 等却对 As(III) 的去除效果很低, 因此需要用氧化剂将 As(III) 预氧化为 As(V) 后再吸附去除^[5]。常用的氧化剂包括臭氧、过氧化氢、紫外线及氯气等。臭氧和过氧化氢由于其强氧化性, 不仅能氧化 As(III) 还能与水体中的有机物发生氧化产生副产物^[6-7]; 紫外线氧化能耗大, 不适用于小型水处理系统^[8]; 氯气氧化时能与有机物发生反应并产生对人体有害的含氯副产物。由于氧化锰是一种变价金属氧化物, 其氧化能力相对较弱, 能选择性对 As(III) 进行氧化^[9-10]。因此氧化锰是一种能选择性氧化 As(III) 从而降低其浓度的优选材料。但是, 氧化锰对砷较差的吸附能力限制了在除砷方面的应用。

铁氧化物具有表面电荷高、比表面积大等特点, 以及表面的双配位基对 As 有很强的吸附能力并形成 As-Fe 双核络合物的特性, 使其对 As(V) 有着较高的去除率^[11-13]。但研究表明, 铁氧化物对 As(III) 的去除效果远低于 As(V) 的效果^[14]。本文拟

将具有较强氧化能力的氧化锰与具有丰富活性吸附位点的铁氧化物进行复合, 以期获得能同时高效去除沼液 As(III) 和 As(V) 的除砷材料, 并探讨其对 As(III) 和 As(V) 的吸附机理以及沼液中共存离子及有机物对吸附效果的影响, 为沼液中砷的去除提供理论依据与实际借鉴。

1 实验材料及方法

1.1 铁锰复合氧化物 (FMBO) 的制备及表征

FMBO 采用氧化还原/共沉淀法制备: 将一定体积的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液加入到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液中, 维持反应过程中溶液为碱性, 在快速搅拌下滴加 FeSO_4 溶液, Fe 与 Mn 的摩尔比为 3:1, 加毕, 继续搅拌 30 min, 静置, 倾出上清液, 用去离子水洗涤, 过滤干燥, 得到 FMBO。

合成 FMBO 的晶体结构通过 Panalytical X'pert Pro X 射线衍射仪 (荷兰 PANalytical 公司) 来测定 (以 Cu 靶的 K_α 射线作为光源, 波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$; 扫描步长 0.0167° , 每步时间 10 s)。FMBO 的表面细微结构由 Tecnai F30 透射电子显微镜 (荷兰 FEI 公司) 测定分析。

1.2 As(III) 的吸附动力学实验

在一系列 250 ml 聚乙烯瓶内加入 25 ml 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III), 调节 pH 值至 6, 加入 0.02 g FMBO, 离子强度以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液为背景, 放入恒温振荡器振荡 (25°C , $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 每隔一定时间调节 pH, 使体系维持在 6 ± 0.2 范围内。为保证实验准确性, 每隔一定时间在不同瓶子中取样, 经过滤后测上清液中总 As、As(III)、As(V) 和 Mn(II) 的浓度。

1.3 吸附等温线

在聚乙烯瓶内加入 50 ml 不同初始浓度的 As(III) 和 As(V) 溶液 ($5 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 调节 pH 值至 6 后, 加入 0.03 g FMBO, 离子强度以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液为背景。操作如上。

1.4 pH 及离子强度影响实验

在聚乙烯瓶内加入 50 ml 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III)和 As(V)溶液, 调节 pH 值至 2~11 后, 加入 0.03 g FMBO, 离子强度以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液为背景, 维持 pH 恒定。操作如上。

1.5 共存离子影响实验

Zn^{2+} 对 FMBO 吸附 As(III)和 As(V)的影响实验: 在聚乙烯瓶内加入 75 ml 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III)和 As(V)并分为 4 组, 然后在每组中依次加入不同量的 Zn^{2+} 溶液, 使每组 Zn^{2+} 溶液依次为 0、0.64、3.20、6.40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节溶液的 pH 值至 6 后, 加入 0.01 g FMBO, 离子强度以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液为背景。为保证实验准确性, 每隔一定时间段在不同瓶子中取样。

PO_4^{3-} 对 FMBO 吸附 As(III)和 As(V)的影响实验: 在聚乙烯瓶内同时加入一定浓度的 As 和 P 溶液共 50 ml, As 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 并保持不变, 改变 P 的投加浓度, 使 P/As 的分子摩尔比依次为: 0、0.25、0.5、1、2、3、5, 调节溶液的 pH 值至 6 后, 加入 0.03 g FMBO。

有机物对 FMBO 吸附 As(III)和 As(V)的影响实验: 在聚乙烯瓶内同时加入初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As 溶液和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸、蛋白质和尿素, 调节 pH 值至 3、6、9 后, 加入 0.03 g FMBO, 反应维持 pH 恒定。

1.6 FMBO 对实际沼液中 As(III)、As(V)吸附实验

取来自江苏金坛、重庆荣昌、河南新店、甘肃天水、四川双流永兴、四川双流黄甲、四川乐山金山及云南个旧等地区的沼液样品 20 ml, 加入 0.01 g FMBO, 固液比为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。放入恒温振荡器振荡 24 h (25°C , $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 取上清液用浓 HNO_3 消解后测沼液中残留的总 As、As(III)和 As(V)的浓度。

1.7 分析仪器及方法

pH 值用 pH 计 (MP551 型, 上海三信仪表厂) 测定; 溶液中的砷浓度用氢化物发生-原子荧光光谱法测定 (AFS-8220, 北京吉天仪器有限公司); 溶液中的 Mn(II)浓度用 ICP-MS 等离子体质谱仪测定 (7700x, 安捷伦科技(中国)有限公司); 傅里叶红外光谱分析 (Nicolet Avatar 330 spectrometer, 美国 Thermo 公司); 数据处理及拟合使用 Origin 8.0 软件。

2 实验结果与讨论

2.1 FMBO 的表面特性

从 FMBO 的 XRD 图谱可知 (图 1), 合成的 FMBO 晶型结构较差, 在 34.4° 及 62.1° 处出现了两个较宽的峰, 与水铁矿的 XRD 图谱一致^[11], 表明 FMBO 仍保持了水铁矿所具有的结构性质。从图 2 可知, FMBO 颗粒团聚在一起, 这是由于 FMBO 的颗粒粒径较小, 较难分开所致。综上所述, 合成的 FMBO 具有结晶度差、粒径小及比表面积大等特点, 这都有利于增加吸附剂的吸附能力。

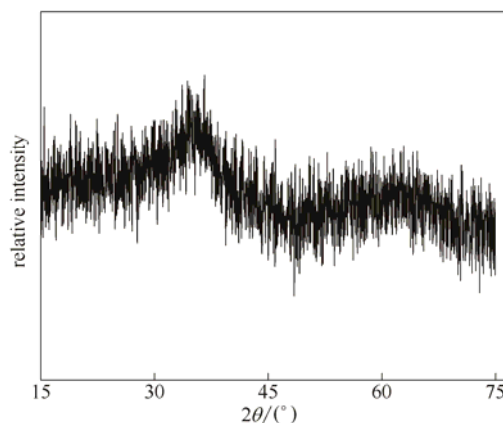


图 1 FMBO 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-Ray diffraction (XRD) spectra of FMBO

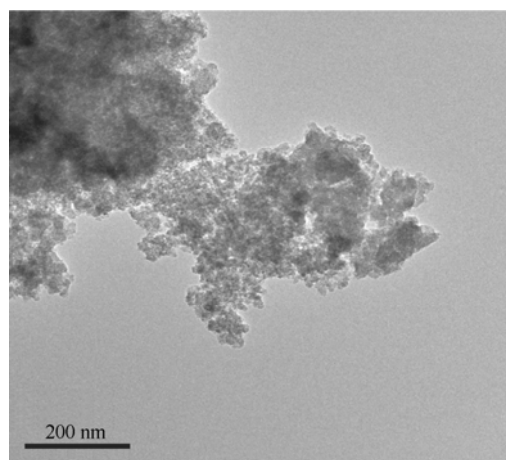


图 2 FMBO 的透射电镜图

Fig. 2 Transmission electron microscope (TEM) image of FMBO

2.2 吸附动力学

FMBO 对 As(III)吸附动力学实验结果如图 3 所示。图 3 测定不同时间段的各种形态砷的浓度。在反应前 5 min, As(III)浓度快速下降, 溶液中出现了 As(V)且浓度快速增加, 说明 FMBO 可迅速地将 As(III)氧化为 As(V), 氧化效率很高。随着反应的进行, As(V)逐渐减少, 表明氧化反应过程中还伴

随着 FMBO 对 As(V)的吸附作用。在吸附过程中，FMBO 中的铁氧化物快速吸附 As(III)，并将表面吸附的 As(III)源源不断地提供给周围的锰氧化物并被氧化生成 As(V)，作为氧化产物的 As(V)重新释放到溶液中，并进一步被铁氧化物所吸附（图 3）。根据 Nesbitt 等^[15]对水钠锰矿吸附氧化 As(III)的研究结果，溶液中 As(V)浓度的降低有利于水钠锰矿对 As(III)的氧化，推动氧化反应向正方向进行。因此，溶液中 As(V)浓度总是先增加后减小，再增加再减小往复循环。

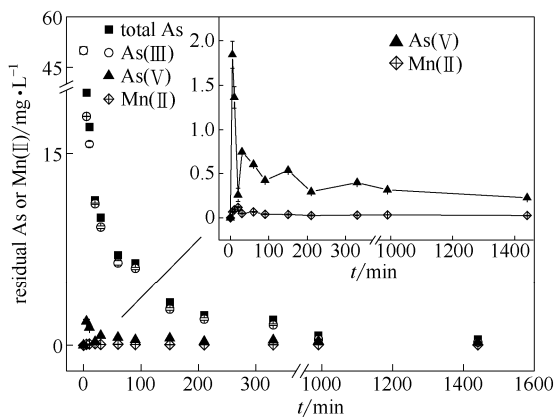


图 3 As(III)在 FMBO 上的吸附动力学
Fig. 3 Kinetics of As(III) by FMBO

另外，随着 As(III)氧化反应的进行，有少量的 Mn²⁺离子溶解释放到溶液中，并随后逐渐减少（图 3），进一步表明 FMBO 对 As(III)的去除是吸附和氧化共同作用的结果。Liang 等^[16]及 Driehaus 等^[17]也报道过锰氧化物在氧化 As(III)的过程中（H₃AsO₃ + MnO₂ = HAsO₄²⁻ + Mn²⁺ + H₂O）会释放出 Mn²⁺到溶液中。同时，从图 3 可知，还原产物 Mn²⁺浓度远低于 As(V)浓度，导致 Mn²⁺/As(V)的比值也远远小于反应的化学计量点（Mn²⁺/As(V)=1），这可能是由于 Mn²⁺释放比较缓慢，导致初始比值比预期小，同时 Mn²⁺又被 FMBO 吸附减少了溶液中的 Mn²⁺的浓度。

2.3 吸附等温线

FMBO 对 As(III)、As(V)的吸附等温线及 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合如图 4 所示。对于 As(III)、As(V)来说，通过表观最大吸附量来讨论 FMBO 对其吸附容量。从表 1 可知，FMBO 对 As(III)、As(V)的最大吸附容量分别是 111.10、71.40 mg · g⁻¹。用 Langmuir 和 Freundlich 模型都能较好地拟合 As(V)吸附结果（R² > 0.96），但对 As(III)的拟合效果 Freundlich 模型（R² = 0.954）比 Langmuir

模型（R² = 0.858）更好。Langmuir 模型假设吸附剂表面吸附位点的吸附能都相同，但从前面实验结果

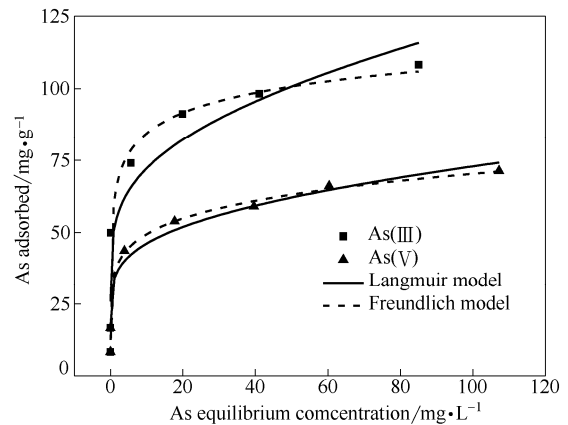


图 4 As(III)和 As(V)在 FMBO 上的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherms of As(III) and As(V) by FMBO

表 1 FMBO 对 As(III)、As(V)吸附的 Langmuir 及 Freundlich 拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for As(III) and As(V) adsorption on FMBO

As species	Langmuir model			Freundlich model		
	q _m /mg · g ⁻¹	k _L /L · mg ⁻¹	R ²	k _L	n	R ²
As(III)	111.10	0.69	0.858	48.97	5.000	0.968
As(V)	71.40	0.34	0.954	36.30	7.299	0.984

可知 FMBO 对 As(III)去除包括吸附和氧化两个过程，吸附能存在差异。

如果 FMBO 在吸附过程中只发生对 As(III)的氧化，那么对 As(III)、As(V)的吸附量应该相同，但 FMBO 对 As(III)的吸附量要远高于 As(V)的吸附量。因此，FMBO 在氧化 As(III)过程中必定创造了新的位点。Driehaus 等^[17]及 Zhang 等^[18]报道，锰氧化物在氧化 As(III)的过程中释放出的 Mn²⁺并不完全以溶解态形式存在溶液中，会随后以某种方式吸附到氧化物表面，使表面正电荷增加，增强了对砷酸根的静电引力从而导致对砷的吸附量增加。同时，Mn²⁺的溶出导致 FMBO 表面结构发生破坏，提供了新的吸附位点。Tournassat 等^[19]则认为体系中 As(V)会和 Mn²⁺以适当的比例结合形成沉淀，导致吸附量增加。显然，氧化过程中产生的 Mn²⁺会影响 As(III)和 As(V)在 FMBO 表面的吸附，其间的关系还有待进一步研究。

2.4 pH 及离子强度对 FMBO 吸附 As(III)、As(V)的影响

pH 及离子强度对 FMBO 吸附 As(III)、As(V)的影响实验结果见图 5。可以看出，FMBO 对 As(III)

和 As(V) 吸附量随着离子强度的增加而增加, 如在 pH 为 10 及离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量分别为 57.68 、 $37.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当离子强度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量增加至 68.18 、 $46.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Goldberg 等^[20-21]在研究铁氧化物吸附 As(III)、As(V) 过程中也观察到类似的实验现象。一般认为, 外层络合物在宏观吸附行为表现为吸附量随着离子强度的增加而减少, 这是由于溶液中其他离子如 NO_3^- 通过静电引力能在吸附剂表面形成外层络合物, 与 As 形成竞争导致吸附量下降; 内层络合物则表现为离子强度对吸附量没有影响, 或吸附量随着离子强度的增加而增加, 这主要是由于溶液中的离子能补偿因吸附而产生表面电荷的空缺^[22]。由此可推测 As(III) 和 As(V) 在 FMBO 表面的吸附属于内层络合物吸附。

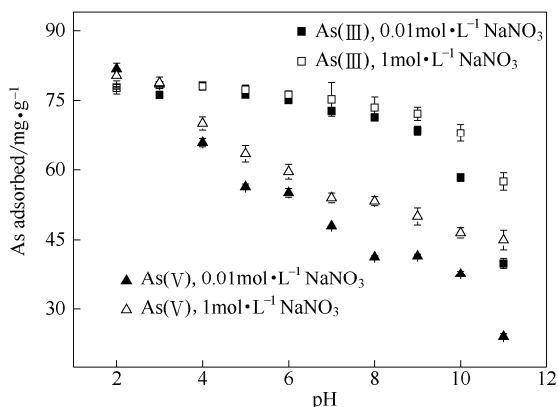


图 5 不同 pH 及离子强度对 FMBO 吸附 As(III) 和 As(V) 的影响

Fig. 5 Effect of pH and ionic strengths on As(III) and As(V) adsorption by FMBO

从图 5 中还可以看到, 在碱性条件下离子强度对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响更大。这主要是由于在碱性条件下, 吸附剂表面因去质子化作用以及砷在表面形成内层络合物导致吸附剂表面负电荷增多, 高浓度的背景离子溶液可以提供足够的 Na^+ , Na^+ 通过静电引力吸附到表面补偿了因专性吸附产生的负电荷, 从而使吸附量增加。值得注意的是, As(III) 在 FMBO 上的吸附随着 pH 增加而下降, 类似于 As(V) 的吸附。大量研究表明, 由于 As(III) 在 pH 小于 9.2 的体系中以不带电荷的 H_3AsO_3 形式存在, 吸附剂如铁铝氧化物对 As(III) 的吸附量基本不随 pH 的变化而变化^[5,23]。因此, 本实验中 As(III) 和 As(V) 的吸附表现出的相似性间接地表明 FMBO

对 As(III) 的吸附包含对 As(III) 的氧化。Zhang 等^[24]研究也表明, 当铁锰复合氧化物 Mn/Fe 比例越高, As(III) 的吸附越趋同于 As(V)。

2.5 红外光谱 (FTIR) 分析 FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附机理

红外光谱分析能够用来分析吸附剂表面与吸附质间的相互作用, 成为研究吸附机理的手段之一。图 6 显示了不同时间段 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的红外光谱图。结果表明, FMBO 在 1125 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} , 976 cm^{-1} 出现了结构性 Fe—OH 的弯曲振动模式的峰, 随着吸附时间的延长, 这三个峰逐渐消失, 同时在 818 cm^{-1} 出现了新峰。表明在吸附过程中出现了阴离子与 Fe—OH 基团的交换。在实验过程中对 As(III)、As(V) 吸附 24 h 后, 溶液中的 pH 比原水 pH (6.0) 增加 $0.5 \sim 1$ 个 pH 单位, 这一结果也佐证了 FMBO 上的羟基被 As 所取代。

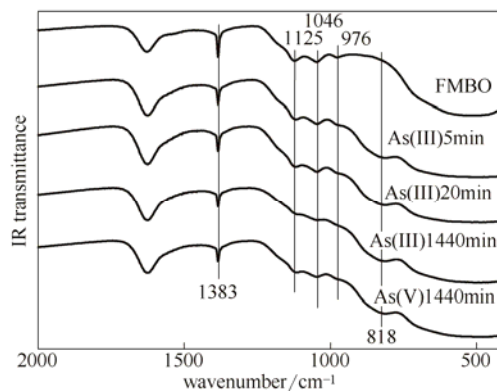


图 6 FMBO 及不同时间段吸附 As(III)、As(V) 后的 FMBO 的红外光谱图

Fig. 6 Fourier transformed infrared (FTIR) spectra of FMBO and As-adsorbed FMBO of different adsorption time

根据 Goldberg 等^[20]的报道, 在 pH 为 6.0 时, As(III) 在溶液中主要以 $\text{As}(\text{OH})_3$ 形式存在, As—O 键的伸缩振动峰位于 795 cm^{-1} ; As(V) 以 $\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$ 形式存在, As—O 键的对称及反对称伸缩振动峰分别位于 878 、 907 cm^{-1} 。当 FMBO 吸附 As(III) 和 As(V) 后在 818 cm^{-1} 发现了 As—O 键, 与文献报道的溶液中的 As(III) (795 cm^{-1}) 和 As(V) (878 、 907 cm^{-1}) 的 FTIR 差别较大, 推断该键归属于 Fe—O—As 基团, 表明 As(III) 和 As(V) 在 FMBO 表面形成了内层络合物, 这与离子强度对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响结果一致。但是, 本文的内容还不能确定络合物类型, 还需进一步研究。

2.6 共存离子影响实验

前期对实际沼液样品进行成分分析发现, 沼液

中存在着大量的阴阳离子如 Zn^{2+} 、 PO_4^{3-} 以及有机物如腐殖酸、蛋白子和尿素等。因此，有必要研究共存物质对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响，为沼液中砷的去除提供可靠依据。

2.6.1 Zn^{2+} 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响 不同浓度的 Zn^{2+} 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响如图 7 所示。结果表明， Zn^{2+} 的存在能够增加对 As(III)、As(V) 的吸附量，且增加幅度随着 Zn^{2+} 浓度的增加而增加。当 Zn^{2+} 浓度为 $6.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量增加了 5.82%、13.16%。这主要是因为 Zn^{2+} 能够吸附在吸附剂表面，增加了表面的正电荷导致对 As(III)、As(V) 的吸附量增加；也有可能是由于 Zn^{2+} 能够与溶液中的 As(V) 结合形成难溶性的砷酸盐沉淀吸附在 FMBO 表面，从而使吸附量增加。Zhang 等^[24] 及 Gräfe 等^[25] 也报道在阳离子如 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在的条件下能提高铁、锰氧化物及黏土矿物等对 As(III) 和 As(V) 的吸附量。本实验结果进一步验证了 FMBO 在 As(III) 氧化过程中产生的阳离子 Mn^{2+} 能够增加对砷的吸附量，导致 FMBO 对 As(III) 的吸附量要高于 As(V)。

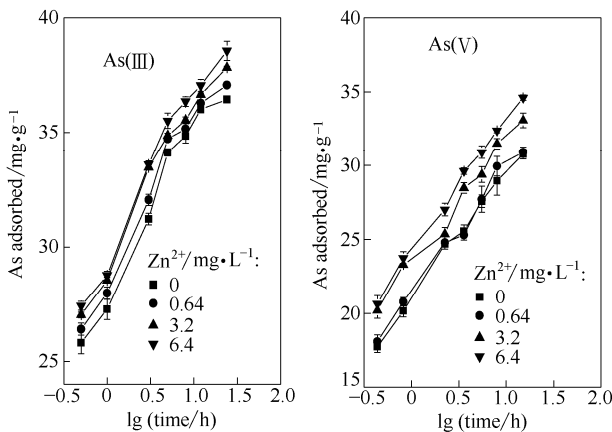


图 7 不同浓度的 Zn^{2+} 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响

Fig. 7 Effect of different Zn^{2+} concentration on As(III) and As(V) adsorption by FMBO

2.6.2 磷酸根对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响 在磷和砷的混合体系中，磷和砷的分子摩尔比 (P/As) 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 影响实验结果如图 8 所示。磷对 As(III)、As(V) 的吸附产生了较大影响，这是由于磷与砷位于同一主族，分子结构类似，竞争相同的吸附位。当 P/As 为 1，FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量分别降低了 34.70%、31.50%。随着 P/As 比例的增加，FMBO 对 As(III)、As(V) 的吸附量越来越小，当 P/As 增加到 3 时，As(III) 和 As(V) 的吸附量分别降低了 46.10% 和

48.69%。但当再提高 P/As 的比例时，FMBO 对 As(III) 和 As(V) 的吸附量都基本保持不变。可能是因为在 FMBO 表面存在一些只能被砷或磷占据的特殊吸附位点，使其不能被其他离子置换出来。Zeng 等^[26] 研究也表明，当假定吸附剂表面存在两类不同的吸附位点时（即一类砷和磷都可以吸附，另一类是只有砷或磷才能被吸附），用表面络合模型能较好地拟合磷对砷的竞争性吸附结果。

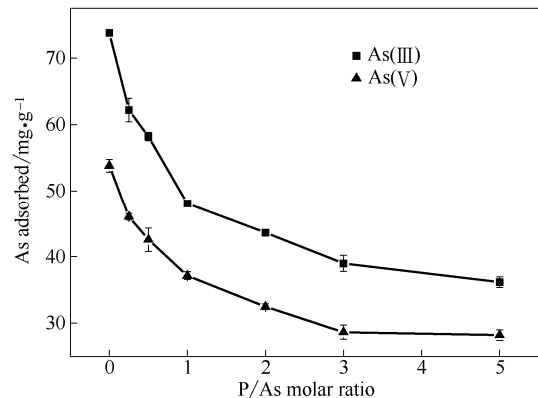


图 8 P/As 对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响

Fig. 8 Effect of molar ratio between phosphate and arsenic on As(III) and As(V) adsorption by FMBO

2.6.3 有机物对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响 本文还考察了沼液常见的几种溶解性有机物 (DOMs) 如腐殖酸、动物蛋白以及尿素对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响。如图 9 所示，腐殖酸、动物蛋白以及尿素对 FMBO 吸附 As(III) 影响不大，在 pH 为 6 时，As(III) 吸附量分别降低了 4.28%、7.27%、8.28%。FMBO 吸附 As(V) 影响受有机物影响比 As(III) 大，在 pH 为 6.0 时，As(V) 吸附量分别

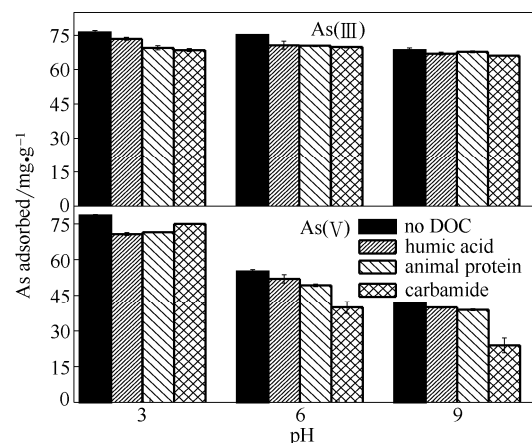


图 9 在不同 pH 条件下腐殖酸、动物蛋白及尿素对 FMBO 吸附 As(III)、As(V) 的影响

Fig. 9 Effect of humic acid, animal protein and carbamide on As(III) and As(V) adsorption by FMBO for different pH

表 2 不同地区的沼液样品中吸附前后的总 As、As(III)和 As(V)浓度对比

Table 2 Comparison of concentration of total As, As(III) and As(V) before and after adsorption of different area

Sample source	Before adsorption/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$			After adsorption/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
	Total As	As(III)	As(V)	Total As	As(III)	As(V)
A	84.09±0.40	37.75±0.30	46.34±0.70	31.80±1.22	25.43±0.35	6.38±1.57
B	134.79±2.50	62.22±1.50	72.57±4.00	34.01±0.73	24.60±0.63	9.41±0.10
C	305.48±3.30	169.62±2.31	135.86±5.61	191.69±6.44	156.92±3.19	34.77±9.63
D	51.54±1.39	26.50±1.53	25.04±0.14	16.80±1.14	9.64±0.45	7.16±0.69
E	685.29±0.72	352.66±0.24	332.63±0.48	171.02±0.66	126.64±0.22	44.38±0.44
F	48.62±3.42	20.26±2.73	28.36±6.14	34.27±4.26	26.56±3.19	7.71±7.45
G	21.92±0.76	7.95±0.74	13.97±0.02	6.99±0.57	3.42±1.18	3.58±0.60
H	121.73±1.19	51.76±1.27	69.97±2.46	24.63±0.54	21.10±0.66	3.54±0.12

注: A—江苏金坛; B—重庆荣昌; C—河南新店; D—甘肃天水; E—四川双流永兴; F—四川双流黄甲; G—四川乐山金山; H—云南个旧。

降低了 5.58%、10.35%、27.66%。有机物对 As(III)、As(V)吸附的影响主要通过三种方式实现: 一是有机物被吸附到吸附剂表面减少砷的吸附位点; 二是有机物一般是带负电荷, 会改变吸附剂表面电荷从而增强了对砷的排斥力; 三是有机物可直接与砷发生络合反应, 增强其在溶液中的移动性, 并阻碍其吸附到吸附剂表面^[27-28]。从图中还可以看出, 在溶液 pH 不同的条件下, 三种有机物对 As(III)和 As(V)吸附影响程度也不同。如在 pH 为 3、6、9 时, 腐殖酸对 As(V)的吸附量降低了 9.83%、5.71%、4.10%, 可能是由于有机物存在着多种官能基团, 在不同 pH 条件下某种基团会较其他基团更能影响 FMBO 对砷的吸附。

2.7 FMBO 对实际沼液样品中砷的吸附

利用 FMBO 对来自不同地方的沼液样品中砷进行了吸附, 结果如表 2 所示。FMBO 对沼液中砷的平均去除率约为 65%, 对甘肃天水和四川乐山金山的沼液吸附后的砷浓度低于世界卫生组织推荐应用水砷的标准 ($10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 对江苏金坛、重庆荣昌、云南个旧的沼液吸附后砷的浓度低于地表水环境质量标准 ($50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。表明 FMBO 对实际沼液中的砷具有很好的去除效果, 是一种具有很好应用前景的除砷材料。

3 结 论

(1) FMBO 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 ($111.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 明显高于相同条件下 As(V)的饱和吸附量 ($71.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

(2) As(III)和 As(V)是通过与 FMBO 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。

(3) Zn^{2+} 的存在能够促进 FMBO 对 As(III)、As(V)的吸附。间接证明了 FMBO 在氧化过程中释放出的 Mn^{2+} 是使 FMBO 对 As(III)的饱和吸附量高于 As(V)的主要原因。

(4) 磷酸根对 As(III)、As(V)的吸附有明显的抑制作用, 但有机物(腐殖酸、动物蛋白及尿素)对 As(III)、As(V)的影响不大。

(5) FMBO 能很好去除实际沼液样品中 As(III)和 As(V), 表明将 FMBO 用于砷污染沼液及水体的治理具有很好的应用前景。

References

- [1] Song Chengfang(宋成芳), Shan Shengdao(单胜道), Zhang Miaoxian(张妙仙). Concentration and determination of composition of biogas slurry[J]. *Transactions of the CSAE*(农业工程学报), 2011, **27**(12): 256-259
- [2] Zhang Guozhi(张国治), Wu Shaobin(吴少斌), Wang Huanling(王焕玲). Survey and analysis on state quo of public intention for utilizing digestate from large and medium size biogas plants[J]. *China Biogas*(中国沼气), 2009, **28**(1): 21-24
- [3] Chen Miao(陈苗), Cui Yanshan(崔岩山). A review on the resource and bioavailability of heavy metals in biogas fertilizer from the manure of livestock[J]. *Chinese Journal of Soil Science*(土壤通报), 2012, **43**(1): 249-256
- [4] Smedley P, Kinniburgh D. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(5): 517-568
- [5] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1): 1-53
- [6] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **247**(1): 71-79
- [7] Pettine M, Campanella L, Millero F J. Arsenite oxidation by H_2O_2 in

- aqueous solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(18): 2727-2735
- [8] Hug S J, Canonica L, Wegelin M, Gechter D, Gunten U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(10): 2114-2121
- [9] Li X, He K, Pan B, Zhang S, Lu L, Zhang W. Efficient As(III) removal by macroporous anion exchanger-supported Fe-Mn binary oxide: behavior and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **193**: 131-138
- [10] Zhang G, Liu H, Liu R, Qu J. Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2): 820-825
- [11] Jain A, Raven K P, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH-release stoichiometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(8): 1179-1184
- [12] Fendorf S, Eick M J, Grossl P, Sparks D L. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite (α): Surface structure[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(2): 315-320
- [13] Giles D E, Mohapatra M, Issa T B, Anand S, Singh P. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(12): 3011-3022
- [14] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(18): 4182-4189
- [15] Nesbitt H, Canning G, Bancroft G. XPS study of reductive dissolution of γ -FeOOH by H_3AsO_3 with constraints on reaction mechanism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(12): 2097-2110
- [16] Liang Huifeng, Ma Zichuan, Zhang Jie, Hu Zhangji. Study on the removal of As(III) in water by the nascent manganese dioxide[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, **27**(3): 168-171
- [17] Driehaus W, Seith R, Jekel M. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment[J]. *Water Research*, 1995, **29**(1): 297-305
- [18] Zhang G, Qu J, Liu H, Liu R, Li G. Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4613-4619
- [19] Tournassat C, Charlet L, Bostbach D, Manceau A. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(3): 493-500
- [20] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **234**(1): 204-216
- [21] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, Roméo M. Arsenic(V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility[J]. *Desalination*, 2011, **281**: 93-99
- [22] Hayes K F, Papelis C, Leckie J O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, **125**(2): 717-726
- [23] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(3): 344-349
- [24] Zhang G, Liu H, Qu J, Jefferson W. Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe-Mn binary oxides: influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca^{2+} , and humic acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **366**(1): 141-146
- [25] Gräfe M, Nachtgeal M, Sparks D L. Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(24): 6561-6570
- [26] Zeng H, Fisher B, Giammar D E. Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **42**(1): 147-152
- [27] Mohapatra D, Mishra D, Chaudhury G R, Das R P. Effect of dissolved organic matter on the adsorption and stability of As(V) on manganese wad[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **49**(3): 223-229
- [28] Gräfe M, Eick M, Grossl P. Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**(6): 1680-1687