

吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 改性磁铁矿对水体中砷的吸附特性研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 624 - 632.

WU Kun-ming, GUO Hua-ming, WEI Chao-jun. Adsorption Characteristics of Arsenic in Water by Modified Magnetite[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 624 - 632.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201709110147】

改性磁铁矿对水体中砷的吸附特性研究

吴昆明^{1,2}, 郭华明^{1,3*}, 魏朝俊²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;

2. 北京农学院生物科学与工程学院, 北京 102206;

3. 中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 经过酸化改性后的天然磁铁矿, 由于比表面积和内部结构发生变化, 从而表现出很好的除砷性能, 进一步研究其对水体中砷的吸附特征, 为实际工程应用提供数据是十分必要的。本文对经 0.5 mol/L 盐酸浸泡、150℃ 温度下灼烧 10 min 的改性磁铁矿吸附砷的特征进行了表征, 绘制吸附速率曲线图。吸附影响因素实验结果显示: 当初始 pH 为 6~9 时, 吸附性能强; Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子与 As(III)、As(V) 不会产生竞争吸附, PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子与 As(III) 产生竞争性吸附, 且 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$; PO_4^{3-} 、 NO_3^- 离子与 As(V) 产生竞争性吸附。结合 X 射线衍射、扫描电镜等研究结果, 初步探讨了改性磁铁矿的除砷机理, 认为改性后的磁铁矿比表面积明显增大, 表面生成物含有 Fe(II) 和 Fe(III) 是其吸附砷能力提高的主要原因。实验结果证实, 改性天然磁铁矿是一种值得进一步研究并实际应用的水体除砷材料。

关键词: 改性磁铁矿; 水体除砷; 吸附特征; 影响因素

中图分类号: P578.46; O613.63 **文献标识码:** A

砷分布在自然界的多种环境介质中。全球大约有两亿人饮用砷污染地下水^[1-3], 近期对高砷暴露人口数量的估计可能更多^[4]。在中国, 已经查证的和可能存在的高砷地下水影响区域比较分散, 且污染面积大^[5]。如何治理高砷地下水成为急需解决的问题。近年来, 多种修复技术被应用到自然水和饮用水去除砷的工艺中, 其中吸附除砷技术效率高、干扰小、二次污染少, 吸附材料的再生利用被公认为处理高砷水的最有效手段。吸附除砷技术是指应用吸附材料去除水体中的砷, 在这个物理化学的分离过程中, 砷分子通过吸附力吸附于吸附材料的表面。而吸附材料具有表面积大、吸附能力强、污染废物少的特点使得吸附技术得以更广泛的应用。尤其是在经济不发达地区, 吸附技术的应用更为适合, 其对自然环境的影响更小^[6], 研究高效的除砷吸附剂将其应用于去除水体中砷, 以及有关吸附剂的性能和其

他实验条件是研究的热点之一^[7-9]。

已确定经过酸化改性后的天然磁铁矿, 进行水体中的砷吸附实验时表现出很好的除砷性能, 达到了简便、高效强化天然磁铁矿去除水中砷效果的目的^[10]。本实验是进一步研究改性天然磁铁矿对水体中 As(III) 和 As(V) 的吸附特征, 考察溶液初始浓度、反应时间及干扰离子等因素对吸附效率的影响, 以及改性天然磁铁矿吸附砷的动力学吸附特征, 并对改性天然磁铁矿的除砷机理进行了初步研究, 拟为治理高砷地下水提供一种切实可行的吸附材料。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Agilent 7700x ORS - ICP 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Agilent 公司), 场发射扫描电子显微

收稿日期: 2017-09-11; 修回日期: 2017-10-20; 接受日期: 2017-10-24

基金项目: 北京市教育委员会科技计划项目(KM201510020016); 北京市委组织部优秀人才培养项目(2013D005021000005)

作者简介: 吴昆明, 副教授, 在读博士研究生, 主要从事地下水与土壤污染控制。E-mail: wkm_001@126.com。

通讯作者: 郭华明, 教授, 博士生导师, 主要从事地下水与土壤污染控制。E-mail: hmguo@cugb.edu.cn。

镜(Zeiss SUPRA55)。

箱式电阻炉及数字温度控制箱(天津泰斯特 SX-4-10型),电热鼓风干燥箱(上海博讯 GZX-9070MBE型),振荡培养箱(上海博讯 BSD-150),电子分析天平(梅特勒 AL204型),Mili-Q超纯水机,离心机。

pH及ORP测定仪,移液枪,10 mL移液管,50 mL移液管,500 mL容量瓶,50 mL容量瓶,100 mL聚乙烯塑料瓶,250 mL烧杯,电热鼓风干燥箱,干燥皿,烘箱,0.45 μm滤膜,玛瑙研钵,注射器。

主要试剂:砷酸钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),亚砷酸钠,氯化钠,氢氧化钠,盐酸,均为分析纯。

三价砷标准储备液:称取亚砷酸钠0.8670 g,用水溶解后转入500 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮存在聚乙烯瓶中。此溶液每升含1 g的As(III),即As(III)浓度为1.000 g/L。根据不同的需要将此储备液稀释成不同的浓度(现用现配)。

五价砷标准储备液:称取砷酸钠1.0412 g,用蒸馏水溶解后转入500 mL容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮存在聚乙烯瓶中。此溶液每升含0.5 g的As(V),即As(V)浓度为0.500 g/L。根据不同的需要将此储备液稀释成不同的浓度(现用现配)。

所有实验用玻璃器皿及容器均先用洗涤剂清洗,用自来水冲洗干净后于10%硝酸中浸泡12 h,使用前再用去离子水清洗6次。

1.2 实验方法

1.2.1 天然磁铁矿改性方法

称取5.0 g磁铁矿于一系列250 mL具塞锥形瓶中,加入0.5 mol/L盐酸50 mL,室温下静置浸泡48 h,倾泻法弃去酸化溶液后,将磁铁矿和残余溶液尽可能完全转移至陶瓷平板皿中,放入电阻炉中,设定150℃灼烧10 min。灼烧后冷却,备用^[10]。

1.2.2 吸附动力学及砷形态对吸附影响试验

称取改性天然磁铁矿吸附剂0.5000 g于一系列100 mL聚乙烯塑料瓶中,分别加入1.0 mg/L的As(III)和As(V)溶液各50 mL,在15℃、25℃、35℃、45℃和150 r/min转速下振荡,间隔一定时间(0.5、1、2、3、7、9、12、16、20、26、32、40、48、60、72 h)取样,待测。

1.2.3 溶液初始pH值对吸附影响试验

称取改性天然磁铁矿吸附剂0.5000 g于一系列100 mL聚乙烯塑料瓶中,分别加入1.0 mg/L的As(III)和As(V)溶液各50 mL,用盐酸和氢氧化钠调节pH值分别为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、

9.0、10.0在室温(25±2℃)和150 r/min转速下振荡。48 h后停止振荡,取样待测。

1.2.4 共存离子对吸附影响试验

称取改性天然磁铁矿吸附剂0.5000 g于一系列100 mL聚乙烯塑料瓶中,分别加入不同浓度的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 干扰离子(2、3、4、6 mmol/L)的As(III)和As(V)溶液。在室温(25±2℃)和150 r/min转速下振荡。48 h后停止振荡,取样待测。

1.2.5 取样及测定方法

用0.22 μm滤膜过滤上清液到取样瓶中(开始的2~3 mL弃去),用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定滤液中的总砷及总铁浓度。

1.2.6 改性机制测定方法

改性前和改性后的磁铁矿采用X射线衍射仪(XRD)进行分析,考察改性对矿物表面成分含量的改变。用扫描电镜(SEM)分析反应前后粒状磁铁矿的表面特征以及元素成分的变化,判断改性对比表面积的影响。从而确定改性后磁铁矿吸附砷的机制。

1.2.7 吸附效果的表示方法

改性磁铁矿对砷的吸附效果用吸附率和吸附容量来表示。改性磁铁矿对As吸附容量(q_e , μg/g)计算式为:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m$$

式中: q_e —吸附剂对As的吸附容量(μg/g); C_0 —吸附前溶液中As的浓度(μg/L); C_e —吸附平衡后溶液中总砷的浓度(μg/L); V —As溶液体积(L); m —吸附剂用量(g)。

2 结果与讨论

2.1 改性磁铁矿对砷的吸附动力学实验结果

将0.5000 g改性天然磁铁矿加到50 mL砷溶液中,初始As(III)和As(V)浓度为1.0 mg/L,在15℃、25℃、35℃、45℃下进行吸附动力学实验,取样时间从0.5 h到72 h不等,通过吸附量随时间的变化得出改性天然磁铁矿吸附As(III)和As(V)的平衡时间和最大吸附量,结果如图1所示。

从图1中可以看出,最优改性天然磁铁矿对As(III)、As(V)的吸附量均随时间增长而增多,吸附特征上,基本符合溶质在多孔性吸附剂上吸附时所存在的三个阶段过程^[11]:初始过程吸附速率大,中间过程吸附速率相对减小,后期吸附过程基本趋于平衡。这也说明在吸附起始过程,吸附剂表面待吸附物含量和溶液中待吸附物含量相差较大且吸附

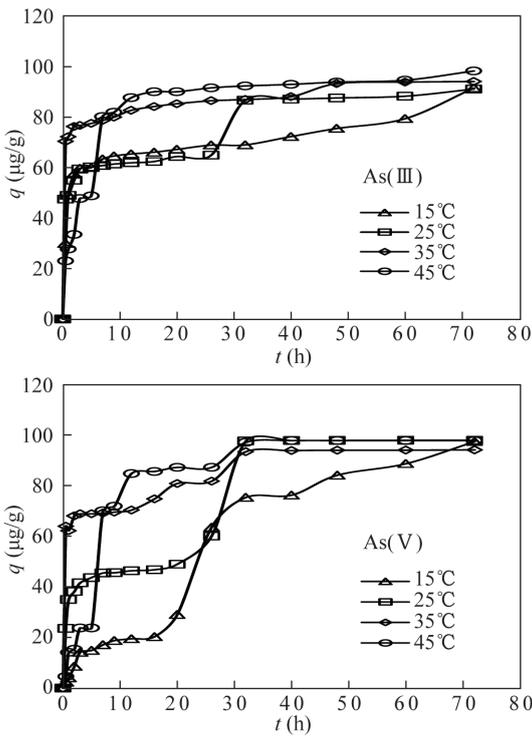


图1 改性天然磁铁矿对砷的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 1 Effect of contact time on arsenic adsorption from As(III) solution and As(V) solution by the modified magnetite

剂表面的吸附位足够,也就是说改性天然磁铁矿在此阶段有较多的吸附点位来吸附 As(III) 和 As(V),且以外表面吸附为主,吸附速率快;随着吸附进行,在吸附过程中间阶段,外部表层吸附逐渐趋于饱和,转向内部吸附为主,且溶液中此阶段的 As(III) 和 As(V) 浓度减小,内部扩散阻力不断增加,导致吸附速率降低;到了吸附后期阶段,改性天然磁铁矿对 As(III) 和 As(V) 的吸附基本以内表面高能点位吸附为主,浓度推动力也越来越小,此时吸附基本处于平衡状态^[12-13]。

从图1中还可以看出,吸附开始时,改性天然磁铁矿对 As(III) 的吸附优于对 As(V) 的吸附。推测是在吸附起始阶段,As(III) 与吸附剂的吸附模型属于氧化还原-吸附反应,As(V) 与吸附剂的吸附模型属于单一吸附反应,这就使得 As(III)、As(V) 两者到达吸附剂表面的作用力和两者与吸附剂的吸附效率均有所差异,这两种差异导致 As(III) 被改性天然磁铁矿吸附的速率更为迅速。整体分析来看,实验条件下,As(III) 吸附大约在 25 h 达到平衡,As(V) 吸附大约在 40 h 达到平衡,所以在后续的实验中以 48 h 作为吸附平衡时间。

图1中不同温度下吸附动力学试验结果,可以考察到温度对于改性天然磁铁矿吸附除砷的影响。从图中可知,温度对改性天然磁铁矿吸附 As(III) 和 As(V) 的全阶段影响没有一定的规律,但中期吸附阶段基本符合温度效应,As(V) 的温度效应比 As(III) 更为明显。对于 As(III),吸附效率具体表现为 $45^{\circ}\text{C} > 35^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C} \approx 15^{\circ}\text{C}$,温度效应表现较弱;对于 As(V),吸附效率具体表现为 $45^{\circ}\text{C} > 35^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C} > 15^{\circ}\text{C}$,温度效应表现较强。

将吸附平衡前的动力学数据采用动力学方程来研究吸附行为是非常重要的,通常是用 Lagergren 准一级吸附速率方程(公式3)和假二级吸附速率方程(公式4)进行拟合。

准一级吸附速率表达式:

$$\lg(q_e - q) = \lg q_e - \frac{t \cdot K}{2.303} \quad (3)$$

假二级吸附速率表达式:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 \cdot q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间, h; q_e 为饱和吸附量, $\mu\text{g/g}$; q 为 t 时刻的吸附量, $\mu\text{g/g}$; K_1 为准一级动力学方程速率常数, h^{-1} ; K_2 为假二级吸附速率常数, $(\text{g}/\mu\text{g})/\text{h}^{[14-15]}$ 。

根据吸附平衡前动力学数据,以 $\log(q_e - q)$ 对 t 作图,得到吸附 As(III)、As(V) 的 Lagergren 准一级吸附速率曲线图拟合结果见表1;根据所有动力学数据,以 t/q 对 t 作图,得到吸附 As(III)、As(V) 的 Lagergren 假二级吸附速率曲线图拟合结果见表1。

从表1中的数据可以看出,拟合的 Lagergren 准一级速率方程所得到的相关系数 R^2 均大于 0.909,而应用吸附动力学数据拟合的 Lagergren 假二级速率方程所得到的相关系数 R^2 均大于 0.9289。对比而言,假二级吸附速率拟合方程的线性关系更优于准一级吸附速率拟合方程的线性关系。进一步对比拟合的两种动力学模型求出的平衡吸附量可以看出两次拟合结果差别比较大。将两个平衡吸附量的数值与实验得到的平衡吸附量数值进行比较,Lagergren 假二级速率方程所得到的平衡吸附量更接近实验得到的平衡吸附量数值。根据前面的这两点结果可以认为,最优改性天然磁铁矿对 As(III)、As(V) 的吸附动力学过程更符合假二级吸附速率方程。这也说明 Lagergren 准一级吸附速率方程只采用吸附平衡前的实验数据,确实存在一定局限,适于吸附初始阶段的动力学描述,但是

表1 Lagergren 准一级和假二级吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic parameters for As adsorption on the modified magnetite

As 形态	温度 (°C)	准一级动力学模型			假二级动力学模型			$q_{e(\text{exp})}$ ($\mu\text{g/g}$)
		R^2	K_1 (h^{-1})	$q_{e(\text{cal})}$ ($\mu\text{g/g}$)	R^2	K_2 [$(\text{g}/\mu\text{g})\text{h}$]	q_2 ($\mu\text{g/g}$)	
As(III)	15	0.9126	2.1017	54.97	0.9813	0.0108	92.59	91.53
	25	0.9920	2.2845	43.77	0.9809	0.0118	84.75	91.12
	35	0.9408	2.1667	18.92	0.9983	0.0106	94.34	94.10
	45	0.9090	2.0934	18.92	0.9979	0.0108	92.59	98.29
As(V)	15	0.9909	0.0507	1.12	0.9289	0.0068	147.06	97.49
	25	0.9092	0.0654	1.16	0.9953	0.0103	97.08	98.00
	35	0.9701	0.0209	1.05	0.9383	0.0093	107.53	94.20
	45	0.9092	1.2271	16.87	0.9933	0.0088	113.64	97.89

该方程并不能更准确地描述吸附全过程^[16];而假二级吸附速率方程是对试验中整个吸附过程的拟合,包括外部扩散、表面吸附和内部扩散等^[17]。另外,从表2中As(III)、As(V)对比来看,准一级和假二级吸附速率方程所拟合出的吸附速率常数,As(III)明显大于As(V),考虑是由于改性天然磁铁矿的表面形成了二价铁和三价铁的混合体系,在这一体系中频繁地发生着电子的转移,这就使得As(III)可以与吸附剂之间发生氧化还原反应及吸附反应,而As(V)与吸附剂之间只是发生吸附反应。但As(V)的最终吸附量还是略高于As(III)的最终吸附量。

2.2 砷形态对吸附的影响

自然水体中,无机砷多以砷酸盐和亚砷酸盐共同存在,因此,砷形态共存状态下考察改性天然磁铁矿的吸附行为具有重要的实践意义。将含有As(III)、As(V),浓度均为0.5 mg/L的溶液中加入改性磁铁矿,在25°C下振荡,不同时间取样,测定结果见图2。结果表明,在吸附前期,As(III)的吸附量显著高于As(V)的吸附量,这与之前动力学实验中规律一致。吸附平衡时,As(V)的吸附量要略高于As(III)的吸附量,这与假二级吸附拟合曲线所得到的平衡吸附量几乎完全一致,再次说明了整个吸附包括多种吸附过程。当砷形态共存时,由于As(III)存在氧化还原-吸附,发生外部扩散和表面吸附时,改性天然磁铁矿吸附As(III)的速度大于吸附As(V)的速度,随着吸附的进行,发生内部扩散、吸附共沉淀后,As(V)较容易占据利于吸附的吸附点位,且吸附密度也较大,改性天然磁铁矿吸附As(V)的能力高于As(III),使得As(V)最终吸附量略大于As(III)最终吸附量。

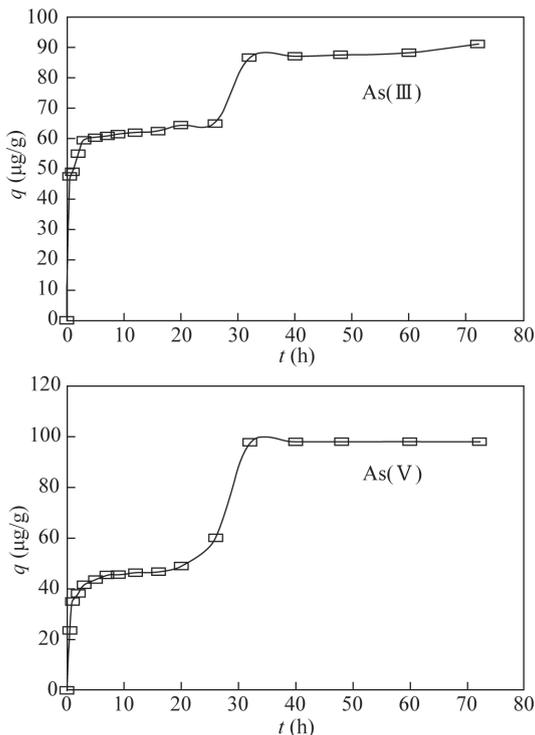


图2 砷形态对改性磁铁矿吸附反应的影响实验结果

Fig. 2 Effect of the existing form of As on the adsorption reaction of modified magnetite

2.3 初始砷浓度对改性磁铁矿吸附砷的影响

控温25°C下,0.5000 g改性天然磁铁矿吸附剂对50 mL不同初始砷浓度的溶液(0.1~10 mg/L)进行吸附处理48 h后取样检测,As(III)、As(V)的吸附量随初始浓度的变化规律如图3所示。由图3可以看出,无论As(III)还是As(V),随着初始砷浓度的增加,吸附剂对砷的吸附量变化趋于缓慢或者趋于恒定值,这是因为固体对液体中物质的吸附主要是由扩散作用控制的。通常来讲,扩散动力与液体中物质浓度成正比,因此在一定浓度范围内,随着

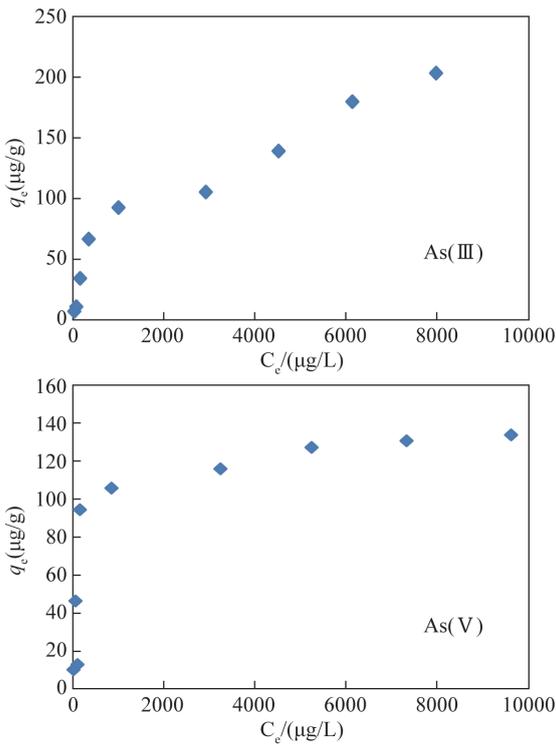


图3 砷初始浓度的变化对改性磁铁矿吸附砷量的影响

Fig. 3 Effect of the initial concentration of As on the adsorption of As by modified magnetite

初始砷浓度的增大,砷的平衡吸附量会逐渐增加;超过一定浓度时,由于吸附剂表面吸附点位有限,最终吸附会趋于饱和状态。实验条件下,砷浓度为 1 mg/L 时,天然改性磁铁矿对As(III)和As(V)的平衡吸附量达到 $100\text{ }\mu\text{g/g}$,但对于As(III),高浓度时吸附量接近 $200\text{ }\mu\text{g/g}$;对于As(V),高浓度时吸附量为 $100\text{ }\mu\text{g/g}$,这说明天然改性磁铁矿对As(III)和As(V)的吸附形式有一定差异。

2.4 pH值对改性磁铁矿吸附砷的影响

铁氧化物及其复合氧化物在吸附亚砷酸盐和砷酸盐时,pH值对As(III)、As(V)吸附行为有不同的影响^[18],这不仅与不同pH下的As(III)和As(V)存在形式有关,也与铁氧化物及其复合氧化物的除砷形式有关。

当pH在 $3.0\sim 9.0$ 时,As(III)的主要存在型体为 H_3AsO_3 中性分子,As(V)的主要存在型体为 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 两种离子。为此,本实验将 50 mL 浓度为 1.0 mg/L 的As(III)和As(V)溶液,用盐酸或氢氧化钠调节不同pH值为 2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 、 6.0 、 7.0 、 8.0 、 9.0 、 10.0 ,加入改性天然磁铁矿控温 25°C 进行吸附。结果如图4所示,对于As(III)、As(V),当pH在 $2\sim 5$ 时,改性天然磁铁矿的吸附

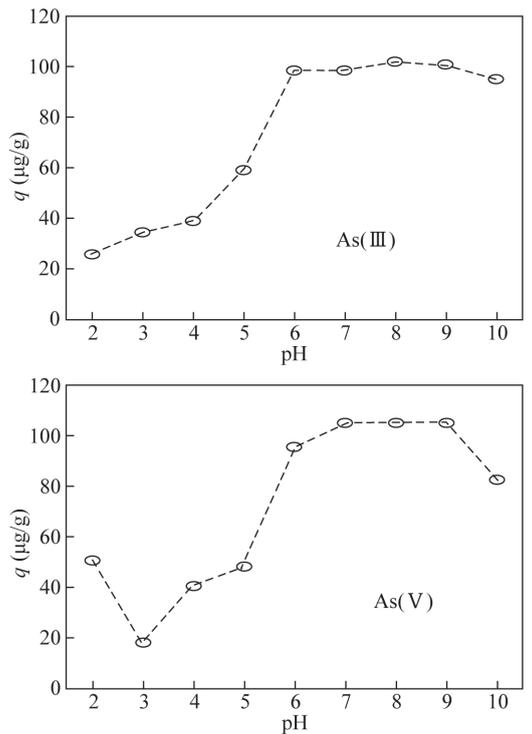


图4 溶液初始pH值对改性磁铁矿吸附砷量的影响

Fig. 4 Effect of initial pH of solution on adsorption of As by modified magnetite

量虽然具有随pH升高而增大的趋势,但都低于 $60\text{ }\mu\text{g/g}$,吸附性能不高。这主要是由于当溶液中氢离子浓度较大时,改性磁铁矿表面的铁氧化物和氢氧化物与氢离子发生化学反应,使得改性磁铁矿表面的吸附电位大量减少;化学反应也破坏了二价铁和三价铁组成的混合体系,三价砷无法发生氧化还原反应,大大降低了其在改性磁铁矿表面的吸附。

当pH在 $6\sim 9$ 时,改性天然磁铁矿的吸附量与pH为 $2\sim 5$ 时相比突然增大,且基本稳定在 $100\text{ }\mu\text{g/g}$,吸附性能较强;当pH=10时,改性天然磁铁矿的吸附量相对于pH在 $6\sim 9$ 时又略微偏低。

综合以上两种范围的pH值对改性天然磁铁矿吸附砷的影响结果,即当pH为 $6\sim 9$ 时,吸附效果最佳。

2.5 共存离子对改性磁铁矿吸附砷的影响

进一步研究共存阴离子对改性天然磁铁矿除砷性能的影响,对改性天然磁铁矿治理高砷地下水的除砷技术有重要的实际意义。从我国高砷地下水分布较广的北方典型地区的水化学特征来看,高砷地下水中的阴离子以 Cl^- 和 HCO_3^- 为主, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 等均有存在。

分别在初始砷溶液浓度为 1.0 mg/L 的溶液中,

加入 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度分别达到 2、3、4、6 mmol/L,考察共存阴离子对吸附的影响。测定溶液中剩余的砷浓度,通过公式计算吸附量,以阴离子的浓度为横坐标,以吸附量为纵坐标作图,结果如图 5 所示。

的抑制能力或促进能力与其浓度相关。

对于 As(V) 体系,具有一定的相似性。 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的浓度从 2 mmol/L 上升到 6 mmol/L 时,改性天然磁铁矿对 As(V) 的平衡吸附量变化不大,表明 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 与 As(V) 不会产生竞争性吸附。但随着 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 各自在体系中的浓度增大,改性磁铁矿对 As(V) 的平衡吸附量明显降低,表明 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 与 As(V) 产生竞争性吸附,且 PO_4^{3-} 抑制 As(V) 吸附的作用非常显著。 HCO_3^- 存在时,在低浓度下,改性磁铁矿对 As(V) 平衡吸附量有所降低;高浓度下,改性磁铁矿对 As(V) 平衡吸附量又维持在 100 $\mu\text{g/g}$,有所增加但变化不大。

高砷地下水存在阴离子的同时,必然存在阳离子,以 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主。实验选择在初始砷溶液浓度为 1.0 mg/L 的溶液中,使 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度分别达到 2、3、4、6 mmol/L,考察共存阳离子对吸附的影响。测定溶液中剩余的砷浓度,通过公式计算吸附量,以阴离子的浓度为横坐标,以吸附量为纵坐标作图,结果见图 6。

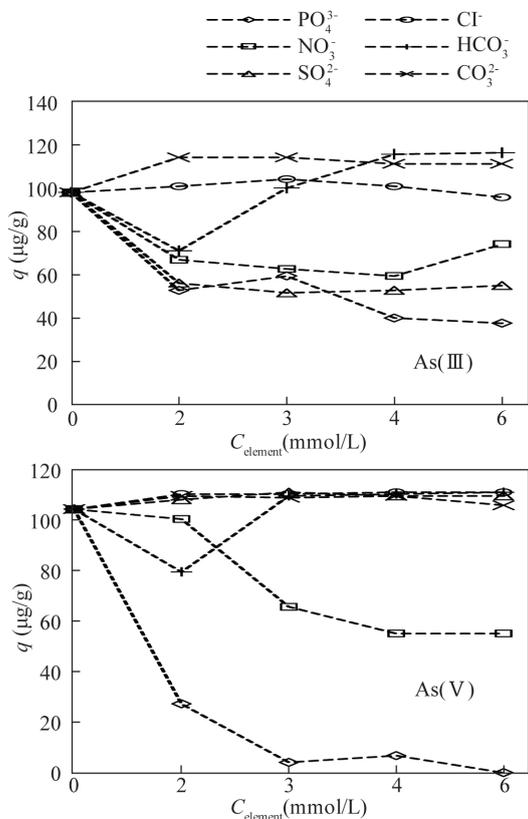


图 5 共存阴离子对改性天然磁铁矿吸附砷的影响

Fig. 5 Effect of coexisting anions on adsorption of As by modified magnetite

对于 As(III) 体系, Cl^- 的浓度从 2 mmol/L 上升到 6 mmol/L 时,改性天然磁铁矿对 As(III) 的平衡吸附量变化不大,表明 Cl^- 离子与 As(III) 不会产生竞争性吸附。但随着 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 各自在体系中的浓度增大,改性磁铁矿对 As(III) 的平衡吸附量明显降低,表明 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子与 As(III) 产生竞争性吸附,相比而言, $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 。当 CO_3^{2-} 存在时,改性磁铁矿对 As(III) 平衡吸附量有所增加,表明 CO_3^{2-} 有促进作用, CO_3^{2-} 浓度从 2 mmol/L 上升到 6 mmol/L 时,促进能力基本保持一致。 HCO_3^- 存在时,在低浓度下,改性磁铁矿对 As(III) 平衡吸附量有所降低;高浓度下,改性磁铁矿对 As(III) 平衡吸附量有所增加,表明 HCO_3^- 离子

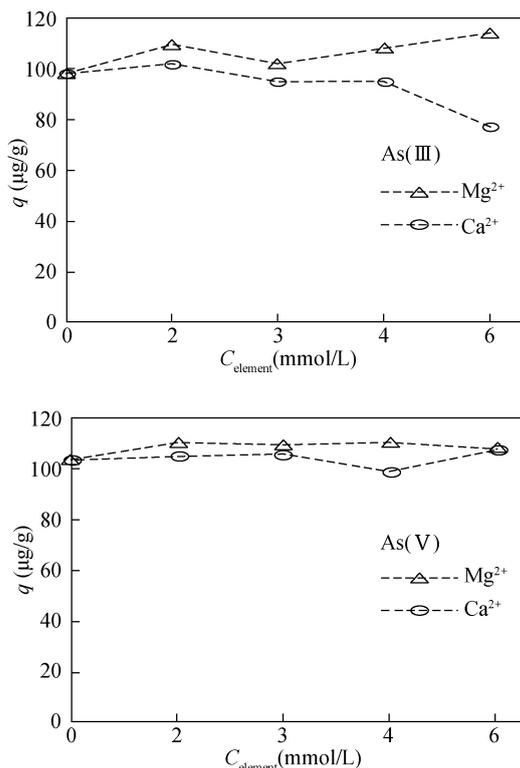


图 6 共存阳离子对改性天然磁铁矿吸附砷的影响

Fig. 6 Effects of coexisting cations on adsorption of As by modified magnetite

如图6所示,对于As(Ⅲ)体系, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度为2 mmol/L时,改性天然磁铁矿对As(Ⅲ)的平衡吸附量有所增加,但随着各自在体系中浓度的增大,改性磁铁矿对As(Ⅲ)的平衡吸附量呈现降低趋势。对于As(V)体系, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度从2 mmol/L上升到6 mmol/L时,改性天然磁铁矿对As(V)的平衡吸附量略有增加但变化不大。可以认为, Ca^{2+} 存在时改性天然磁铁矿对As(V)的吸附能力具有增强作用,这主要是由于改性天然磁铁矿对 Ca^{2+} 的专性吸附增加了其表面的正电荷,引起双电层的压缩及扩散层的减小,并与以阴离子形式存在的As(V)产生静电引力,从而大大增强了吸附剂表面的吸附位点。与As(V)相比较,以中性分子存在的As(Ⅲ)就没有上述影响。另外, Ca^{2+} 还可以与As(V)阴离子结合形成沉淀 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$,也是As(V)的吸附量高于As(Ⅲ)的吸附量的重要原因。在 Mg^{2+} 存在时对吸附的影响,主要考虑Mg与Ca是同一主族元素,二者的化学性质相似。由于Mg的原子质量和离子半径比Ca小,与吸附剂表面发生专性吸附时其结合能力更强。从图6可以看出,溶液中有 Mg^{2+} 存在时,改性天然磁铁矿对砷的吸附能力均高于或等于有 Ca^{2+} 存在的条件。

3 改性磁铁矿吸附砷的机制分析

将天然磁铁矿及改性产物采用X射线衍射(XRD)分析方法进行矿物种类和含量(半定量)分析,测试结果(XRD谱图略)与标准卡片对比可以看出两种样品中均主要含有磁铁矿、石英、镁铁化合物。经改性处理后,磁铁矿含量降低,石英没有发生改变,出现了赤铁矿(Fe_2O_3),结构性质变为二价铁和三价铁的混合体系。石英没有发生改变主要是由

于其性质稳定,石英的主要成分为 SiO_2 ,与盐酸不发生反应,且改性时的温度对其影响不大。而一部分磁铁矿在改性的过程中转化成了赤铁矿。可以认为:天然磁铁矿在盐酸浸泡过程中同时产生了二价铁和三价铁,一部分二价铁进一步氧化成三价铁,消耗了水中的氢离子。三价铁和水中的氢氧根结合生成氢氧化铁,氢氧化铁在高温下变为赤铁矿。而剩余的二价铁和三价铁形成的活性中心,增强了天然磁铁矿的活性。这种二价铁和三价铁混合体系中发生着频繁的电子转移,导致矿物相的相互转化,使得原本稳定的天然磁铁矿变得不稳定,最优条件下的改性天然磁铁矿更容易与水体中的砷发生氧化还原、吸附等一系列反应^[19-20],从而导致改性后的天然磁铁矿除砷效果远远超过未改性的除砷效果。对比改性前后天然磁铁矿的场发射扫描电子显微镜(SEM)表面扫描图像(图7)可以看出(放大倍数为20000),改性前的天然磁铁矿(图7左)呈现标准的晶体,改性后的天然磁铁矿(图7右)块状附着的表面颗粒聚集物明显增多,使得其比表面积较改性前大得多,推测这些颗粒聚集物是Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)的混合物,是除砷过程发生作用的主要物质。这是导致改性后的天然磁铁矿除砷能力增强的主要原因。

4 结论

高砷地下水污染的严重性和紧急性都迫切需要探索出更多高效、低价、二次污染小的除砷技术,对于高效除砷吸附剂的研究一直是关注的重点。铁氧化物及其复合氧化物,如菱铁矿、水铁矿等,其表面电荷高、比表面积大,在特定条件下对亚砷酸盐和砷酸盐有较强的结合能力和亲和性,使得铁氧化物作为吸附剂处理高砷水属于研究热点之一。本文基于

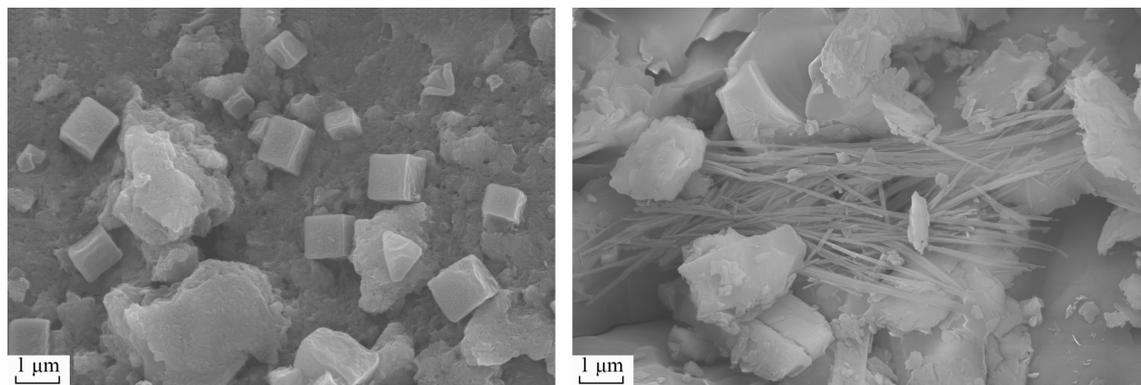


图7 改性前(左)和改性后(右)天然磁铁矿的扫描电镜图像

Fig.7 SEM micrographs of natural magnetite (Left) and modified magnetite (Right)

已经优选的天然磁铁矿的改性方法,对其进行除砷吸附特征研究。结果表明:改性后的天然磁铁矿结构发生改变,其作为吸附剂对 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)具有较好的去除效果,可以达到水体除砷的目的。当初始 pH 为 6~9 时,吸附性能强;Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子的浓度对改性天然磁铁矿吸附砷的平衡吸附量影响不大。改性后的天然磁铁矿为颗粒状,抗压破碎强度大,因此可以进一步研究改性天然磁铁矿作为反应介质材料应用于渗透反应格栅技术,实际应用于污染水源地修复高砷地下水。

5 参考文献

- [1] Mahanta R, Chowdhury J, Nath H K. Health costs of arsenic contamination of drinking water in Assam, India [J]. *Economic Analysis & Policy*, 2016, 49: 30–42.
- [2] Ouédraogo I W K, Pehlivan E, Tran H T, et al. Removal of arsenic (Ⅴ) from aqueous medium using manganese oxide coated lignocellulose/silica adsorbents [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2015: 1–21.
- [3] Taleb K, Markovski J, Milosavljević M, et al. Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 66–78.
- [4] Michael H A. An arsenic forecast for China [J]. *Science*, 2013, 341(6148): 852–853.
- [5] Rodríguez-Lado L, Sun G, Berg M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. *Science*, 2013, 341(6148): 866–868.
- [6] Baig S A, Sheng T, Hu Y, et al. Arsenic removal from natural water using low cost granulated adsorbents: A review [J]. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 2015, 43(1): 13–26.
- [7] Bora A J, Mohan R, Dutta R K. Simultaneous removal of arsenic, iron and manganese from groundwater by oxidation-coagulation-adsorption at optimized pH [J]. *Water Science & Technology Water Supply*, 2017: ws2017092.
- [8] Mohan D, Sharma R, Singh V K, et al. Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: Equilibrium uptake and sorption dynamics modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(2): 900–914.
- [9] Basu A, Saha D, Saha R, et al. A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water [J]. *Cheminform*, 2014, 40(2): 447–485.
- [10] 吴昆明,郭华明,魏朝俊.天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 32–39.
Wu K M, Guo H M, Wei C J. Chemical modification of natural magnetite and its application in arsenic removal from water [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 32–39.
- [11] Wang Y, Shen F, Qi X. A corn stalk-derived porous carbonaceous adsorbent for adsorption of ionic liquids from aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2016, 39: 32505–32513.
- [12] Yamani J S, Lounsbury A W, Zimmerman J B. Towards a selective adsorbent for arsenate and selenite in the presence of phosphate: Assessment of adsorption efficiency, mechanism, and binary separation factors of the chitosan-copper complex [J]. *Water Research*, 2016, 88: 889.
- [13] Zhu N, Yan T, Qiao J, et al. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization [J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 32–40.
- [14] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar Band*, 1989, 24(4): 1–39.
- [15] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451–465.
- [16] Lladó J, Lao-Luque C, Ruiz B, et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics [J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2015, 95: 51–59.
- [17] 赵凯,郭华明,李媛,等.天然菱铁矿改性及强化除砷研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 459–468.
Zhao K, Guo H M, Li Y, et al. Modification of natural siderite and enhanced adsorption of arsenic [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 459–468.
- [18] Qiao J, Jiang Z, Sun B, et al. Arsenate and arsenite removal by FeCl₃: Effects of pH, As/Fe ratio, initial As concentration and co-existing solutes [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 92(1): 106–114.
- [19] Amstatter K, Borch T, Laresecanova P, et al. Redox transformation of arsenic by Fe(Ⅱ)-activated goethite (α-FeOOH) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 102–108.
- [20] Hery M, Van Dongen B E, Gill F, et al. Arsenic release and attenuation in low organic carbon aquifer sediments from West Bengal [J]. *Geobiology*, 2010, 8(2): 155–168.

Adsorption Characteristics of Arsenic in Water by Modified Magnetite

WU Kun-ming^{1,2}, GUO Hua-ming^{1,3*}, WEI Chao-jun²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

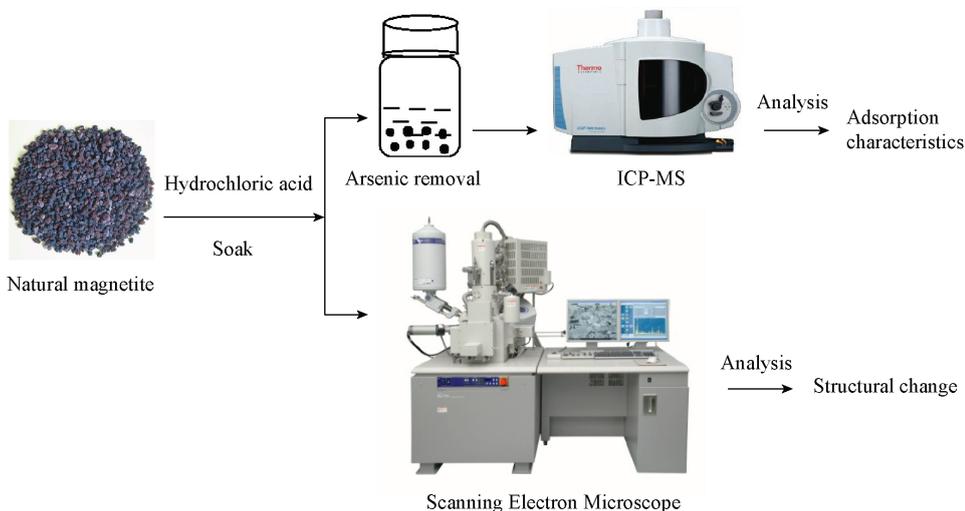
2. College of Biological Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Highlights

- Adsorption rate curve of the adsorption of arsenic by modified magnetite was drawn.
- The effect of pH and coexisting ions on the adsorption of arsenic by modified magnetite was investigated. And the mechanism of removal of arsenic in water by modified magnetite was discussed.
- A practically usable arsenic adsorbent for controlling high arsenic water was provided.

Abstract: Acid-modified natural magnetite shows excellent arsenic removal properties due to its change in specific surface area and internal structure. It is essential to study further its adsorption to arsenic in water, in order to provide data for practical engineering applications. The feature of arsenic adsorption by



modified magnetite immersed in 0.5 mol/L hydrochloric acid and ignited for 10 minutes at 150°C, and the construction of its adsorption rate curve chart is described in this paper. Results of the experiment on adsorption influencing factors indicate that when initial pH value are 6–9, magnetite shows strong adsorption property. Ions such as Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} do not have competitive adsorption with As(III) and As(V), but PO_4^{3-} , NO_3^- , and SO_4^{2-} have competitive adsorption with As(III), in the order of $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. PO_4^{3-} and NO_3^- have competitive adsorption with As(V). In combination with XRD, SEM, and other research results, preliminarily studies show the arsenic removal mechanism of modified magnetite, and conclude that modified magnetite shows an obviously increased specific surface area and that Fe(II) and Fe(III) contained in its surface products are the main cause for improving arsenic adsorption ability. Experimental results demonstrate that modified natural magnetite is a de-arsenic material for water, which deserves further study and practical application.

Key words: modified magnetite; arsenic removal in water; adsorption characteristics; influence factor