

文章编号: 1000-5013(2009)06-0677-04

Nano- HCO 吸附剂的制备及其除 As() 性能

李秋蓉, 欧阳通, 张 萍, 种 珊

(厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶胶沉淀结合超声分散处理的方法, 制备平均粒径为 70 nm, 比表面积为 $212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的纳米级水合氧化铈(Nano- HCO)吸附剂. 在 pH 值为 4~10, 初始 As() 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应条件下, 可在 2 h 内将溶液中 As() 质量浓度降低到 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下. Nano- HCO 吸附剂对砷的吸附等温线服从 Langmuir 方程, 对应不同 pH 值, 其对 As() 的吸附容量较未经超声分散处理的水合氧化铈提高 29%~141%, 且水温的升高有助于增加 As() 的吸附程度.

关键词: 纳米级水合氧化铈; As(); 地热水; 吸附等温线

中图分类号: TQ 424.24; X 523.06

文献标识码: A

目前, 我国的地热水直接利用规模已居世界第二位, 绝大部分拥有地热水资源的地方均已开发为旅游度假区和农业良种繁育、养殖基地^[1]. 但地热水直接利用也会引起一系列环境问题, 其中含有较高浓度砷、氟等有害成分的地热弃水排放, 在一些地区已造成了水体污染^[2-4]. 地热水中砷的主要存在形态为 As()^[3,5], 其质量浓度多在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 在处理技术选择上以吸附法为最佳^[4]. 采用吸附法除砷的关键在于研制高效、廉价、适用条件广的优质吸附剂. 我国拥有丰富的稀土矿物资源, 其中以铈的蕴藏量最大, 价格也相对低廉. 水合氧化铈(HCO, 又称氢氧化铈)具有耐热、耐酸碱、化学稳定性好等优点, 对 As() 和 As(V) 均具有良好的选择性吸附能力^[6-8], 具备作为地热水除砷材料的应用潜力. 但是, 采用常规化学沉淀法制备的无定型非晶体 HCO 易于团聚, 比表面积小, 吸附容量有限^[8]. 本文通过导入超声分散处理制备纳米级水合氧化铈(Nano- HCO)吸附剂, 重点探讨 As() 在 Nano- HCO 存在下的吸附行为.

1 实验方法

1.1 材料

(NH_4)₂Ce(NO₃)₆, As₂O₃ (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司, 分析纯); 无水乙醇(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); HCl (36%~38%), NaOH (分析纯, 广东汕头市西陇化工厂). As() 标准储备液($1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 将 1.320 g 的 As₂O₃ 溶解于 5.0 mL, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 用 10 mL, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H₂SO₄ 酸化后, 用水定容至 1.0 L.

1.2 仪器

IKA C-MAG HS4 型磁力搅拌装置(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司), J Y98-3D 型超声波细胞粉碎机(浙江宁波新芝生物科技股份有限公司), DL-5C 型低速大容量离心机(上海安亭科学仪器厂), NSKY 恒温培养振荡器(上海苏坤实业有限公司), Inolab pH-720 型实验室台式 pH 测定仪(德国 WTW 公司), Nano-Sizer 激光粒度分析仪(英国 Malvern 公司), Tristar 3000 型吸附分析仪(美国 Micromeritics 公司), DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), Anke TDL-5 型离心机(上海安亭科学仪器厂), SK-2002 型原子荧光光谱仪(北京金索坤公司).

收稿日期: 2009-03-02

通信作者: 欧阳通(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事土壤环境化学和水污染控制的研究. E-mail: yz3t@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(D0510005); 厦门市科技计划项目(3502Z20083001)

1.3 Nano-HCO 吸附剂的制备

称取一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 用去离子水配制成饱和溶液. 室温下边搅拌边缓慢滴加 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液至 $\text{pH} = 10$ 左右, 生成亮黄色水合氧化铈 (HCO) 沉淀, 继续搅拌 30 min; 然后, 于室温 (20°C) 条件下陈化 2 h. 倾出上清液, 加等量去离子水于沉淀物中, 搅拌下用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中和至中性, 用离心机进行固液分离后, 反复用去离子水洗涤固体物; 弃滤液后, 加入一定量的无水乙醇均匀打浆, 进行超声处理. 倾出上清液, 固体物先后用 2% 硝酸铵溶液和蒸馏水洗涤, 除去 Na^+ , NO_3^- 等杂质; 然后, 将固体物质于 90°C 恒温箱内烘干, 研磨过 80 目筛, 即可制得纳米级的 Nano-HCO 吸附剂.

1.4 吸附实验

将不同浓度的 $\text{As}(\text{V})$ 水溶液置于 200 mL 聚乙烯反应瓶中, 加入 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Nano-HCO 吸附剂, 以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 作为批次实验的电解质溶液, 在 25°C 下恒温振荡反应器中, 以 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 12 h; 在离心分离 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 15 min 后, 吸取上清液, 用原子荧光光谱仪测定 $\text{As}(\text{V})$ 质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 超声分散对 HCO 活性的影响

超声处理时间 (t) 对 Nano-HCO 平均粒径 (d) 及比表面积 (S) 的影响, 如图 1 所示. 从图 1 可看出, 未经超声分散处理的 HCO 的平均粒径和比表面积分别约为 612 nm 和 $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 经过超声分散处理后的 HCO 颗粒, 其平均粒径变小, 比表面积增大, 在 9 min 时分别达到最大值, 约为 70 nm 和 $212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 但是, 随着超声时间的延长, 其粒径基本保持不变, 而比表面积则略呈下降趋势.

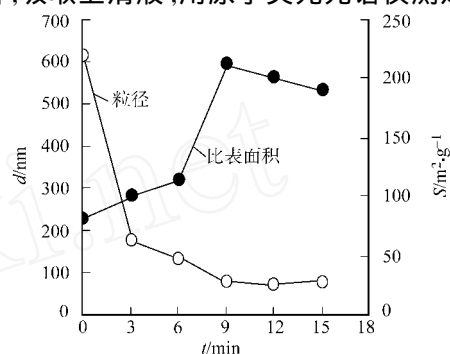


图 1 超声处理时间对 Nano-HCO 的影响

Fig. 1 Effects of ultrasonic time on the impact of Nano-HCO

HCO 制备过程中极易发生“胶联”^[9], 形成的凝胶物中含

有自由水、结构水、吸附水, 因此, 制备 Nano-HCO 的关键在于去除起到“胶联”作用的吸附水. 加入乙醇, 可达到去除自由水的效果. 采用超声波分散处理是利用超声波的机械作用下产生的剪切力, 使得溶胶凝聚体中因吸附而发生凝聚的小微粒均匀地分散在乙醇溶液中. 同时, 利用超声波产生的热作用破坏结构水, 进一步促进 HCO 溶胶中微粒的运动. 当然, 过长的超声处理也会提高微粒间互相撞击的频率, 从而加强溶胶中微粒的凝聚, 造成样品粒径再增大的现象.

综合考虑, 选择制备 Nano-HCO 的条件: 超声处理时间为 9 min, 超声振荡周期为 1:3, 反应温度和陈化温度为 20°C (室温), 陈化时间为 30 min, 干燥温度为 90°C .

2.2 吸附等温线

用不同初始质量浓度 (c_0) 的 $\text{As}(\text{V})$ 溶液进行吸附等温线试验, 考察平衡状态时 $\text{As}(\text{V})$ 在固/液相间的分布状况, 结果如图 2 所示. 随着溶液中砷平衡质量浓度 (c_e) 的增大, 吸附量 (Q_e) 也随之提高; 但 c_e 达到一定值后, 砷吸附量渐趋平衡. 实验数据采用 Langmuir 吸附等温线进行拟合, 等温吸附方程式为

$$c_e/Q_e = 1/(Q_0 b) + c_e/Q_0 \quad (1)$$

式(1)中, c_e 是平衡时砷的质量浓度, Q_e 是砷吸附到吸附剂上的量, Q_0 是砷饱和吸附量, b 是系数. Langmuir 等温线性回归和数据拟合结果, 如表 1 所示. 从表 1 可知, Nano-HCO 吸附砷的吸附等温线与 Langmuir 吸附等温式吻合程度很高 ($R^2 > 0.97$). 在 pH 值为 4, 7 和 10 时, Nano-HCO 吸附剂对 $\text{As}(\text{V})$ 的最大平衡饱和吸附容量 Q_0 分别为 138, 248, $234 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 与未经超声处理制备的非纳米级 HCO 吸附剂^[8]相比, 分别提高了 29%, 91% 和 141%. 这可能是因为, 在纳米尺度下, 表面原子周围缺少相邻的原子, 具有不饱和

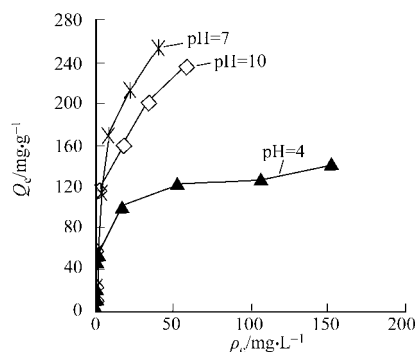


图 2 Nano-HCO 的等温吸附线

Fig. 2 Adsorption isotherm of Nano-HCO

性,易与其他原子相结合而稳定下来^[10-11],从而提高了对 As()的吸附性能.

表 1 Nano-HCO 与 HCO 的 Langmuir 吸附等温拟合参数表

Tab. 1 Calculated Langmuir isotherm parameters for arsenite adsorption on Nano-HCO and HCO adsorbents

pH	Nano-HCO			HCO		
	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
4	138	0.996	0.514	107	0.986	0.068 1
7	248	0.975	0.802	130	0.997	0.026 3
10	234	0.977	0.332	97	0.999	0.061 0

2.3 反应时间对除砷率的影响

在初始 As()浓度为 10 mg ·L⁻¹,吸附剂投加量为 1.0 g ·L⁻¹,考察反应时间对除砷率()的影响,如图 3 所示.从图 3 可知,溶液与吸附剂接触 30 s 内,As()吸附量已达到 70 %以上;在 30 min 内,As()呈现快速被吸附并达到最大.在此阶段,溶液 pH 值对吸附速率影响较大,其中 pH 值为 7 时的吸附最快;但此后,在不同 pH 值的吸附现象均渐趋于平衡;在 2 h 内,不论初始 pH 值的大小,溶液中 As()的质量浓度均可降低到国家标准 GB 5479 - 2006《生活饮用水卫生标准》要求的 0.01 mg ·L⁻¹以下.说明 Nano-HCO 吸附剂在较宽的 pH 值范围内,具有快速去除水中微量 As()的应用潜力.

2.4 吸附剂投加量对除砷率的影响

在初始砷质量浓度为 10 mg ·L⁻¹,pH 值为 7,吸附时间为 6 h 的条件下,考察 Nano-HCO 的投加量对除砷率的影响,结果如图 4 所示.从图 4 可知,随着 Nano-HCO 吸附剂投加量()的增大,As()吸附去除率迅速升高;当投加量为 0.5 g ·L⁻¹时,除砷率为 99.9 %.此时,溶液经吸附后,出水 As()质量浓度为 0.005 mg ·L⁻¹,低于 GB 5479 - 2006《生活饮用水卫生标准》所要求的 0.01 mg ·L⁻¹.

2.5 pH 值对除砷率的影响

在初始 As()质量浓度为 100 mg ·L⁻¹,反应时间为 6 h,吸附剂投加量为 1.0 g ·L⁻¹的条件下,考察 pH 值对 Nano-HCO 吸附 As()的效果,结果如图 5 所示.在 pH 值为 4 ~ 10 时,Nano-HCO 吸附

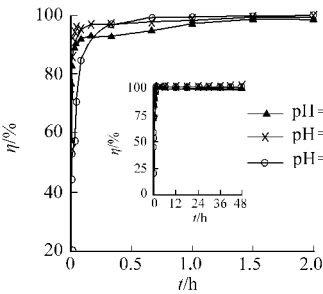


图 3 反应时间对 As()去除率的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on As() removal

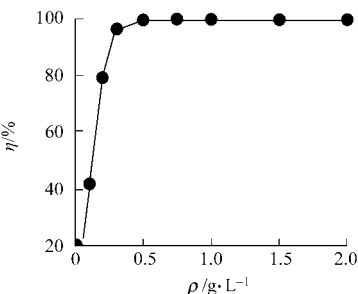


图 4 吸附剂投加量对 As()去除率的影响

Fig. 4 Effects of adsorbent dosage on As() removal

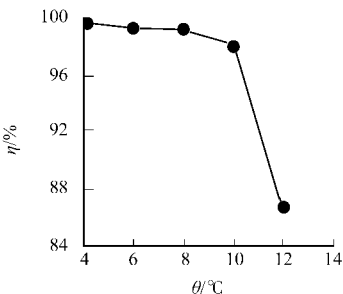


图 5 溶液 pH 值对 As()去除率的影响

Fig. 5 Effects of pH value on As() removal

剂对 As()的吸附去除率均在 99.9 %以上,pH 的变化对其基本无影响;当 pH 值超过 10 时,吸附去除率有所下降.

2.6 水温对除砷率的影响

在初始 As()质量浓度为 250 mg ·L⁻¹,pH 值为 7,反应时间为 6 h,吸附剂投加量为 1.0 g ·L⁻¹的条件下,考察 20,40,60 水温对 Nano-HCO 吸附剂吸附 As()的效果,如图 6 所示.

从图 6 可知,随着温度的升高,Nano-HCO 吸附剂对 As()去除率呈现出上升的趋势.As()的毒性比 As()高 50 倍^[4],地热水中砷的形态主要是 As(),因而,Nano-HCO 吸附剂对 As()的吸附容量表现出随水温升高而有所增加的趋势,说明其对地热水除砷具有良好的应用潜力.

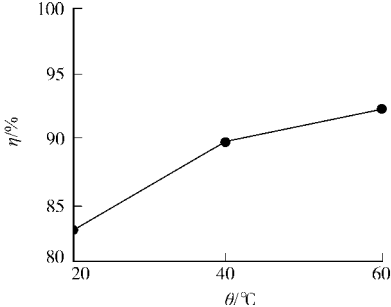


图 6 温度对 As()去除率的影响

Fig. 6 Effects of solution temperature on As() removal

3 结束语

采用溶胶沉淀结合超声分散处理方法,制得平均粒径为 70 nm,比表面积为 $212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 Nano-HCO 吸附剂.在一定条件下,Nano-HCO 吸附剂对 As() 的吸附去除率均在 99.9% 以上,溶液中 As() 质量浓度均可在 60 min 内降低到 GB 5479 - 2006《生活饮用水卫生标准》所要求的 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 研究结果对于处理以 As() 为主要存在形态的含砷地热水,具有良好的应用价值.关于 Nano-HCO 吸附砷的机理将在后续研究中展开.

参考文献:

- [1] 李莲花,张建斌.地热水资源开发引起的环境问题分析[J].地下水,2004,26(3):194-195.
- [2] ZHANG Guo-ping,LIU Cong-qiang,LIU Hong,et al. Geochemistry of the rehai and ruidian geothermal waters, Yunnan Province, China[J]. Geothermics,2008,37(1):73-83.
- [3] BHATTACHARYA P,WELCH A H,STOLLENWERK K G,et al. Arsenic in the environment: Biology and chemistry[J]. Sci Total Environ,2007,379(2/3):109-120.
- [4] WANG W,XU Y H. Arsenic pollution and removal in the water environment[J]. J Studies of Trace Elements and Health,2005,22(5):59-61.
- [5] ELLIS A J. Geothermal fluid chemistry and human health[J]. Geothermics,1978,6(3/4):175-182.
- [6] TOKUNAGA S. Removal of arsenic from water[J]. J Jpn Soc Water Environ,1997,20(3):452-456.
- [7] ZHANG Y,YANG Y,HUANG X M. Arsenic() removal with a Ce()-doped iron oxide adsorbent[J]. Chemosphere,2003,51(9):945-952.
- [8] 欧阳通. 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[J]. 环境科学,2004,25(S1):43-47.
- [9] 高 玮,张 凡,罗美芳,等. 氢氧化铈细粉的解聚与分散过程研究[J]. 中国稀土学报,2002,20(S3):112-115.
- [10] NOMURA J,IMAI H,MIYAKE T. Removal of fluoride ion from wastewater by a hydrous cerium oxide adsorbent[J]. Am Chem Soc Symp Ser,1990,442(1):157-172.
- [11] 于瑞莲,胡恭任. Cr()在泉州湾滩涂沉积物上的吸附特性[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2006,27(1):47-48.

Preparation of Nano-Hydrous Ceric Oxide and Its Adsorption Characteristics of Arsenite

LI Qiu-rong, OU YANG Tong,
ZHANG Ping, CHONG Shan

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

Abstract: Nano-sized hydrous ceric oxide (Nano-HCO) with an average diameter size of 70 nm and specific surface area $212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ were prepared using sol-precipitation method in conjunction with ultrasonic dispersion. At an initial As() concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, solution pH range 4~10, adsorbent dose of $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, a final concentration of As() could be decreased below $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, within 2 h. The isotherms fit well in the Langmuir model of adsorption, and with the studied pH conditions, the adsorption capacity of As() on Nano-HCO was increased by 29% to 141% compared with the HCO samples prepared without ultrasonic dispersion treatment. The extent of As() adsorption was enhanced by increasing ambient temperature.

Keywords: nano-sized hydrous ceric oxide; As(); geothermal water; adsorption isotherm

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)