

# 磁性吸附材料 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 吸附砷的性能

武荣成, 曲久辉\*, 吴成强(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 根据  $\text{Cu(II)}$  和  $\text{Fe(III)}$  都对砷有较强的亲和性, 制备了同时含有  $\text{Cu(II)}$  和  $\text{Fe(III)}$  的, 可用磁分离方法进行分离回收的磁性吸附材料  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , 并对其进行了表征及吸附砷的性能研究. 结果表明, 该吸附剂对砷的吸附能力与溶液 pH 有关, 在弱酸性及中性条件下, 吸附砷的能力最强, 而对  $\text{As(V)}$  的吸附能力比对  $\text{As(III)}$  更强些, 在平衡浓度为  $10\mu\text{g/L}$  时, 其吸附容量可达  $10\text{mg/g}$  左右, 可以很容易地将水中浓度为  $1\sim 20\text{mg/L}$  的  $\text{As(V)}$  降到  $10\mu\text{g/L}$  以下. 实验考察了几种无机阴离子对吸附砷的影响, 表明较高浓度(砷浓度的 20 倍)的硫酸盐对  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$  的吸附均有一定影响, 盐酸盐及磷酸盐则影响不明显; 负载的  $\text{As(V)}$  可较容易地用  $0.1\text{mol/L NaOH}$  洗脱下来, 使吸附剂再生, 而  $\text{As(III)}$  则难以洗脱, 这与 2 种价态砷的吸附机理不同有关.

关键词: 砷;  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; 磁性吸附剂; 磁分离

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-05-0060

## Arsenic Adsorption by Magnetic Adsorbent $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Wu Rongcheng, Qu Jiuhui\*, Wu Chengqiang(SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** By the fact that  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Fe(III)}$  have strong affinity toward inorganic arsenic, the present paper reported the preparation of the magnetic adsorbent  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  for the removal of arsenic. This adsorbent was composed with  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Fe(III)}$  oxides and can be recovered by magnetic separation technique. The characterization and the arsenic adsorption properties of the magnetic adsorbent were also studied. The sorption capacity was related to the pH of arsenic containing solution and the adsorption was more efficient for removing arsenic from acid and neutral solutions.  $\text{As(V)}$  was found to be more strongly adsorbed than  $\text{As(III)}$  on the adsorbent, and its adsorption capacity was  $10\text{mg/g}$  at equilibrium concentration of  $10\mu\text{g/L}$  (pH 3.5 ~ 6.5). Arsenic adsorption was not influenced by the presence of chloride and phosphate, but slightly influenced by sulfate at 10 ~ 20 times concentration of arsenic.  $\text{As(V)}$  desorption was performed more efficiently than  $\text{As(III)}$  desorption using  $0.1\text{mol/L NaOH}$ , which was the result of the different adsorption mechanism for the two arsenic species on adsorbent.

**Keywords:** arsenic;  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; magnetic adsorbent; magnetic separation

砷对人类及动物都有极高的、长期的毒性, 并广泛存在于各种水体中, 对人类健康和生态环境构成威胁, 因此引起了人们越来越多的关注. 美国环保局最近制定了新的、更为严格的饮用水标准, 其中规定  $\text{As} < 10\mu\text{g/L}$ . 用于除砷的技术主要有混凝-沉淀、离子交换、反渗透及吸附法等, 其中吸附法由于具有高效、灵活、易于操作等优点一直为人们所重视. 目前用于除砷的吸附剂有活性炭、活性铝、粉煤灰、氧化铁包覆砂、负载铁交换树脂等, 据文献报道<sup>[1~4]</sup>, 这些吸附剂去除  $\text{As(V)}$  都很有效, 但受水中一些无机阴离子及 pH 值的影响较大, 再生性能差, 因此研制吸附能力强、适用范围更广的吸附剂,

以达到更好的去除效果, 一直是人们追求的目标.

有研究表明<sup>[1, 5]</sup>, 活性炭除砷效果与其比表面积大小基本无关, 而主要与其灰份有关, 即其中的金属矿物组成起着决定性作用. Rajakoviv<sup>[5]</sup>研究了负载铜离子前后的活性炭去除砷的性能, 发现负载铜离子后, 其吸附砷的能力大大增加, 可见铜对砷有很强的吸附亲和能力. 而铁的氧化物用于除砷的研究和应用已经很

基金项目: 中科院重要方向项目(KZCX2-409)

作者简介: 武荣成(1968~), 男, 博士生, 主要研究方向为水污染控制技术.

收稿日期: 2002-12-18; 修订日期: 2003-03-03

\* 联系人

多<sup>[4,6,7]</sup>,其去除 As(V) 能力也很强,但去除 As(III) 能力要弱些.为此,本文研究制备了同时含有铜和铁氧化物的、具有磁性的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  型吸附剂,并对其吸附 As(V) 及 As(III) 的效能进行了研究,该吸附剂可利用磁分离方法方便地进行固液分离、回收.

## 1 实验部分

### 1.1 磁性吸附剂的制备

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  吸附剂采用共沉淀法制备,以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料,配制 Cu:Fe = 1:2 摩尔比的混和液,其中  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.6 \text{ mol/L}$ . 然后在快速搅拌下用 3 mol/L 的 NaOH 溶液中和至 pH = 10,继续搅拌 30 min,再置于 100 °C 水浴中陈化 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 mol/L HCl 中和至中性,用磁分离或离心法进行固液分离后,再反复用去离子水洗涤固体物,过滤,50 °C 干燥,再 110 °C 下烘 2 h. 研磨后,再在 400 °C 条件下焙烧 1 h,制得粉状吸附剂.用激光粒度仪分析表明吸附剂平均粒度为 25.4 μm.

### 1.2 吸附剂表面特性的表征

用 Hitachi S-3500 N 扫描电镜观察吸附剂的表面形态并测定元素组成;用 ASAP2000 型比表面仪(Micromeritics Co)测定其比表面积和孔容、孔径等参数.用 VSM model 155 磁强计来测定吸附剂的比饱和磁化强度,借以表征吸附剂的可磁分离性.

### 1.3 吸附性能实验

含 As(III) 和 As(V) 的水样分别用分析纯亚砷酸钠 ( $\text{NaAsO}_2$ ) 和砷酸钠 ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 配制,原液浓度均为 1000 mg/L,使用时根据需要逐级稀释.其它所用试剂均为优级纯,实验中所用水为去离子水,经硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定,无砷检出.

吸附实验均在 20 °C 下进行,在振荡器中振荡 8 h,转速为 140 r/min. 吸附等温线实验是在一系列各盛有 50 mL 含砷浓度为 5 ~ 30 mg/L 及 0.100 g 磁性吸附剂的锥形瓶中进行,吸附完毕,取样,过 0.45 μm 膜后分析溶液中的砷浓度.考察 pH 对吸附的影响时,所用砷溶液浓度

为 20 mg/L 50 mL,用 HCl 或 NaOH 调节酸度.考察无机阴离子的影响时,溶液中干扰阴离子(所加盐分别为 NaCl、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) 的摩尔浓度分别为砷浓度的 10 ~ 20 倍.脱附性能用 10 mL、0.1 mol/L NaOH 溶液振荡脱附 4 h 得出.

### 1.4 砷的分析方法

采用硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性吸附剂的表征

用磁强计测得磁性吸附剂的比饱和磁化强度为 15.4 emu/g,对外加磁场有较高的响应能力,可以用磁分离技术方便地进行分离回收.吸附剂的表面特性如表 1 所示.可见,吸附剂具有较大的比表面积,其表面的铜含量略多于  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  分子式中的 Cu 所占比例,这可能是由于有少量铜以  $\text{CuO}$  形式附着在表面的缘故.用扫描电镜观察其形貌(照片未附)可以看出吸附剂表面粗糙,聚集着许多微小颗粒,这也是该吸附剂具有较大比表面积的原因.较大的比表面积将有助于吸附.

表 1  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  吸附剂的表面特性

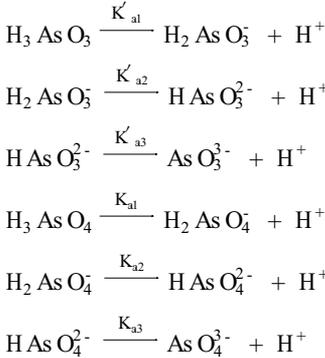
Table 1 Surface properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

BET 比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	86.8
平均孔径 / Å	38.2
孔容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.083
O 原子百分比 / %	54.8
Fe 原子百分比 / %	27.0
Cu 原子百分比 / %	18.2
α Fe: Cu	3.0:1.5:1

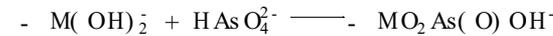
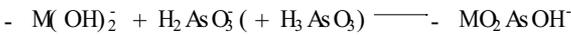
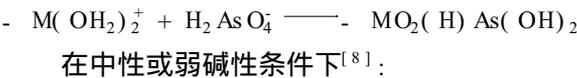
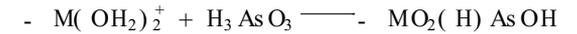
### 2.2 pH 对吸附容量的影响

图 1 为含 10 mg/L As(III) 和 20 mg/L As(V) 的水样各 50 mL,吸附剂加入量均为 0.100 g 情况下,不同平衡 pH 值时,吸附平衡水样残余的砷浓度.由图 1 可见,在较宽 pH 范围内该吸附剂吸附 As(V) 的能力非常强,特别是在 pH 3.5 ~ 6.5 范围内,可将溶液中砷的浓度降到 10 μg/L 以下.在 pH > 6.5 后,随 pH 增高,平衡时水中砷浓度逐渐升高,表明在偏酸性条件下有利于吸附 As(V),而高 pH 下则不

利,但变化较为缓慢.吸附 As(III) 时的 pH 值对吸附的影响则与上述情况相反,随 pH 值的升高,平衡液中砷浓度逐渐降低,表明相对于 As(V) 的吸附,在较高 pH 下有利于吸附 As(III),但总的来看,吸附 As(III) 的能力要弱些,这与其它吸附剂的性能类似<sup>[5,6]</sup>.其原因主要是砷酸与亚砷酸的酸性不同,砷酸(H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>)的酸性相对更强些(pK<sub>a1</sub> = 2.24, pK<sub>a2</sub> = 6.76, pK<sub>a3</sub> = 11.60),亚砷酸(H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>)的酸性则较弱(pK'<sub>a1</sub> = 9.23, pK'<sub>a2</sub> = 12.10, pK'<sub>a3</sub> = 13.41).砷的吸附机理无论是静电吸引,还是离子交换或配位络合,都是在砷以阴离子形式存在而吸附剂以带正电时最为有利.



在酸性条件下<sup>[8]</sup>:



砷酸(H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>)在弱酸性或中性条件下可以解离,生成 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,而经测定 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 Zeta 电位与 pH 关系表明,在 pH < 5.2 时,CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 带正电,pH > 5.2 后则带负电,所以 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 吸附 As(V) 在弱酸性条件下最有利,pH 升高到一定程度后吸附能力减弱;对于亚砷酸(H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>),在酸性条件下不能解离,要在较强碱性条件下才能解离为阴离子,而此时 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面羟基化严重,已带较多负电,也不利于吸附,只有在中性至弱碱性情况下,H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> 部分解离为 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>,CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 带负电

也不多,同时溶液中的 OH<sup>-</sup> 浓度不高,对吸附竞争不激烈,H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可以与吸附剂表面的 Cu(II) 或 Fe(III) 进行配位络合,形成 >FeHAsO<sub>3</sub><sup>[6]</sup> 或 >CuHAsO<sub>3</sub>,此时表现为吸附量相对较大,但由于这种配位络合作用是在带负电的表面上进行的,对 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有一定排斥作用,所以反应进行较慢,这可以从实验中发现,在进一步延长反应时间后,平衡液中 As(III) 的浓度会有较大幅度的降低得到证实,而对于 As(V) 则未发现这种现象,这也说明 As(III) 和 As(V) 具有不同的吸附机理,这一点还将在后面进一步讨论,其他研究者用 EXAFS 和 FT-IR 等方法研究也表明它们在氧化铁表面的吸附机理不同<sup>[6]</sup>.

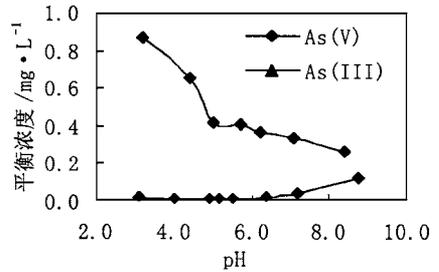


图 1 pH对吸附砷的影响

Fig.1 Effect of pH on arsenic adsorption

### 2.3 吸附等温线

图 2 和图 3 分别是 As(III) 和 As(V) 在低浓度溶液,pH5 时的吸附等温线.从图所反映的吸附量与平衡浓度的关系可以看出该吸附剂对 As(V) 的吸附性能非常好,在较低浓度范围内,吸附容量随平衡液中 As(V) 浓度的上升而迅速上升,在平衡浓度为 10μg/L 时,其吸附容量

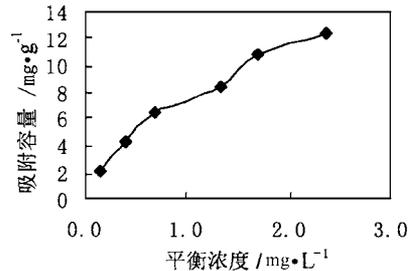


图 2 As(III) 吸附等温线

Fig.2 As(III) adsorption isotherm

可达 10 mg/g 左右,这样可以保证在投加较低量吸附剂的情况下,即可达到饮用水除砷要求。从图 2 可以看出,该吸附剂对 As( III) 的吸附要弱些,特别是在较低浓度范围,其吸附能力不够强,吸附容量随平衡液中 As( III) 浓度的上升而缓慢上升,所以不易将 As( III) 的平衡浓度降到 10 μg/L 以下。

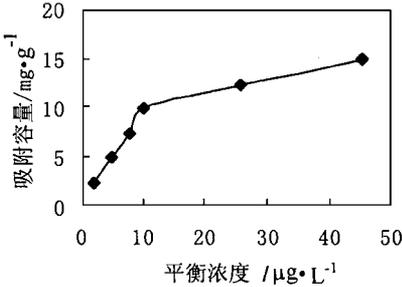


图 3 As(V) 吸附等温线

Fig. 3 As( V) adsorption isotherm

高浓度范围下的吸附等温线见图 4. 可见 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 做为吸附剂对 As( V) 的吸附容量很高,在 pH5.6、平衡浓度为 74.0 mg/L 时,吸附容量为 45.3 mg/g. 远高于活性炭、氧化铁、粉煤灰及活性铝等,而与负载 Fe( III) 的交换树脂相当<sup>[2]</sup>.

对 As( III) 和 As( V) 的吸附等温线数据分别用 Freundlich 吸附方程:  $q_e = KC_e^n$  和 Langmuir 吸附方程:  $q_e = Kq_m C_e / (1 + KC_e)$  进行拟合,结果表明,As( III) 的吸附能较好地符合 Freundlich 吸附模型 ( $R^2 = 0.991$ ),而 As( V) 的吸附符合 Langmuir 吸附模型更好些 ( $R^2 = 0.998$ ),这也进一步说明它们的吸附机理不同。

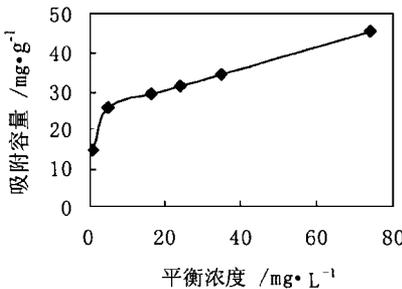


图 4 高浓度下 As(V) 的吸附等温线

Fig. 4 As( V) adsorption isotherm at high concentration

### 2.4 阴离子的影响

表 2 列出了吸附剂对含有不同阴离子的含砷配制水样吸附 As( III) 和 As( V) 的实验情况。由实验数据可以看出,在所考察的阴离子浓度为砷浓度的 10 ~ 20 倍的情况下,Cl<sup>-</sup> 对吸附剂吸附 As( III) 和 As( V) 均无明显影响;较高浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的存在则使 As( III) 和 As( V) 的平衡浓度均有所上升,但随 pH 的变化其影响趋势不同,对于 As( III),随 pH 的升高,其影响变弱,对于 As( V),则随 pH 的升高,其影响增大,这与其它文献报道的结果一致<sup>[9]</sup>。而其它文献报道<sup>[7,10]</sup>的对活性炭、活性铝、氧化铁类等吸附剂吸附 As( III) 和 As( V) 均有显著影响的磷酸盐却对 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 吸附 As( III) 和 As( V) 均无明显影响,这是该吸附剂的突出优点,表明该吸附剂可以在较高浓度的其它阴离子存在的情况下使用,并保持较高去除率。

表 2 阴离子对吸附的影响 / mmol·L<sup>-1</sup>

Table 2 Effect of anions on adsorption / mmol·L<sup>-1</sup>

配水组成	pH	砷的平衡浓度
As( III) : 0.15	5.0	1.75 × 10 <sup>-3</sup>
As( III) : 0.15	7.1	1.05 × 10 <sup>-3</sup>
As( III) : 0.15; Cl <sup>-</sup> : 3.0	5.2	1.51 × 10 <sup>-3</sup>
	7.2	1.10 × 10 <sup>-3</sup>
As( III) : 0.15; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 3.0	5.5	5.02 × 10 <sup>-3</sup>
	7.1	3.13 × 10 <sup>-3</sup>
As( III) : 0.15; NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : 2.0	5.7	1.68 × 10 <sup>-3</sup>
	7.4	1.10 × 10 <sup>-3</sup>
As( V) : 0.25	5.2	1.00 × 10 <sup>-4</sup>
As( V) : 0.25	6.2	1.20 × 10 <sup>-4</sup>
As( V) : 0.25; Cl <sup>-</sup> : 3.0	5.1	1.01 × 10 <sup>-4</sup>
	6.4	1.35 × 10 <sup>-4</sup>
As( V) : 0.25; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 3.0	5.2	2.45 × 10 <sup>-4</sup>
	6.8	5.25 × 10 <sup>-4</sup>
As( V) : 0.25; NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : 2.0	5.2	1.12 × 10 <sup>-4</sup>
	7.0	1.21 × 10 <sup>-4</sup>

### 2.5 脱附再生性能

用 0.1 mol/L NaOH 对负载吸附剂进行脱附再生实验结果见表 3。

表 3 吸附剂脱附性能

Table 3 Properties of desorption of the adsorbent

参数	As( III)		As( V)	
吸附量 / mg·g <sup>-1</sup>	4.35	10.8	10.0	14.9
脱附率 / %	32.4	38.6	86.6	89.3

实验结果说明,As( V) 较容易脱附,脱附率

随吸附剂负载量的增加而增大,对于吸附量分别为 10.0 mg/g 和 14.9 mg/g 的吸附剂,一次脱附率分别可达 86.6% 和 89.3%;而 As(III) 则较难脱附,当吸附量从 4.35 mg/g 增加到 10.8 mg/g 时,脱附率也只从 32.4% 增到 38.6%。这可能是由于 As(III) 的吸附机理不同于 As(V), As(III) 的吸附速率慢,但吸附后与吸附剂表面的 Cu(II) 或 Fe(III) 形成的络合物稳定性较强,吸附的可逆性差,不易脱附。所以  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  可以作为 As(III) 的固定剂使用,减小其可迁移性;但做为吸附剂除砷时,最好将 As(III) 氧化到 As(V),这样不但去除效果好,而且吸附剂经磁分离回收后,可以较容易地进行脱附再生,循环使用。

### 3 结论

(1) 所制备的  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  吸附剂具有良好的磁响应性能,可以用磁分离法方便、快速地进行分离回收,其吸附 As(V) 的能力比吸附 As(III) 更强,可以很容易地将水中浓度为 1 ~ 20 mg/L 的 As(V) 降到  $10\mu\text{g/L}$  以下。

(2) 在高于砷浓度 10 ~ 20 倍时,硫酸盐对 As(III) 和 As(V) 的吸附均有一定影响,盐酸盐及磷酸盐则影响不明显。

(3) 负载的 As(V) 较容易的用 0.1 mol/L NaOH 洗脱下来,使吸附剂再生,而 As(III) 则难以洗脱,这与 2 种价态砷的吸附机理不同有关。

(4)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  作为吸附剂除砷时,最好将 As(III) 氧化到 As(V),这样不但去除效果好,而且吸附剂经磁分离回收后,可以较容易地进

行脱附再生,循环使用。

### 参考文献:

- Jiang J Q. Removing arsenic from groundwater for the developing world—a review. *Water Science and Technology*, 2001, **44**(6): 89 ~ 98.
- Jose A M, Anna G, Manuel V. Arsenic adsorption by Fe(III)-loaded open-celled cellulose sponge. Thermodynamic and selectivity aspects. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**: 3405 ~ 3411.
- Cheng R C, Wang C C, Beuhler M D. Enhanced coagulation for arsenic removal. *J. AWWA*, 1994, **86**: 79 ~ 91.
- Diamadopoulos E, Ioannidis S, Sakellariopoulos G P. As(V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res.*, 1993, **27**(12): 1773 ~ 1777.
- Rajakovic L V. The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper. *Sep. Sci. Technol.*, 1992, **27**: 1423 ~ 1433.
- Sun X, Doner H E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.*, 1996, **161**: 865 ~ 872.
- Su C M, Puls R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 4562 ~ 4568.
- Jain A, Raven K P, Loeppert R H. Arsenite and Arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**: 1179 ~ 1184.
- Jackson B P, Miller W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from Iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, **64**: 1616 ~ 1622.
- Zhao H S, Robert S. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 4753 ~ 4757.