

doi:10.3799/dqkx.2012.040

花岗岩母质红壤吸附水中砷(V)的影响因素试验

谌宏伟, 柳林, 彭向训, 罗金明

长沙理工大学水利工程学院, 湖南长沙 410004

摘要: 为探讨花岗岩母质红壤吸附水中砷(V)的效果和机理, 采用静态吸附实验, 研究溶液砷初始浓度、反应时间、温度、pH值等因素对红壤吸附水中砷的影响。当溶液砷初始浓度小于5.0 mg/L时, 红壤对砷的去除率均大于97%; 随着砷初始浓度增大, 去除率逐渐降低; 反应初期(0~120 min), 红壤对砷的去除率迅速增大至95.0%左右。此后, 去除率缓慢增大, 直到720 min后, 去除率达到97.0%左右, 并趋于稳定; 在砷初始浓度一定时, 红壤对砷的吸附量随着温度的升高逐渐增加, 但增加幅度较小; 红壤对砷的去除率随着体系pH值的增大呈减小趋势; 正交试验表明, 在砷初始浓度为5.0 mg·L⁻¹、反应时间为120 min、pH为5.0及反应温度为40℃的组合下, 红壤对砷的去除率最大。

关键词: 花岗岩母质红壤; 吸附; 初始浓度; 地下水; 污染控制; 环境工程。

中图分类号: X53

文章编号: 1000-2383(2012)02-0345-05

收稿日期: 2010-08-12

Experiments of Factors Influencing Adsorption of As (V) in Water by Granite Red Soil

CHEN Hong-wei, LIU Lin, PENG Xiang-xun, LUO Jin-ming

School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China

Abstract: In order to study the effects and mechanism of adsorption of As (V) in water by granite-derived red soil, the batch experiments were conducted and the influence on the adsorption of As (V) by granite-derived red soil of the initial As concentration, the reaction time, the reaction temperature and the pH value were studied respectively. When the initial As concentration was below 5.0 mg/L, the removal rate of As was higher than 97%. With the increase of the initial As concentration, the removal rate decreased gradually. In the initial stage of the reaction(0-120 min), the removal rate increased rapidly to about 95%, and then it increased slowly to about 97% at 720 min. The system temperature had a small effect on the adsorption. And with the rising temperature, the removal rate only increased a little. The removal rate decreased gradually while the pH value increased. The orthogonal test indicates that the removal rate was highest when the initial As concentration, the reaction time, the pH value and the reaction temperature were respectively 5.0 mg/L, 120 min, 5.0 and 40℃.

Key words: granite red soil; adsorption; initial concentration; groundwater; pollution control; environment engineering.

砷及其化合物是地下水的重要污染物质, 我国饮用高砷水地区涉及新疆、内蒙、云南等10多个省份, 大多为少数民族、边远山区等贫困农村地区(哈图和王金伟, 2009; 李燕等, 2009; 艾山江·托石提和阿布来·吾斯因, 2010)。红壤含有较丰富的铁和铝的(氢)氧化物及高岭石、蒙脱石等粘土矿物, 将红壤作为水处理材料, 可有效利用其中各矿物成分良好的吸附性能(Lakshmipathiraj *et al.*, 2006; 梁晶等,

2007; 翟辉等, 2008; 王楠等, 2009; 李杰等, 2010; 韩彩芸等, 2011)。因此, 红壤有望成为一种良好的水体砷污染处理材料。我国红壤分布广泛, 面积约180万km², 占土地面积的12.3%(王晓平, 2009)。利用红壤处理农村地下水砷污染, 材料丰富, 成本低廉, 有望有效解决农村分散式取水条件下的水体砷污染问题。国外对红壤除砷效果有过报道(Vithanage *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2010; Garau *et al.*, 2011),

表 1 红壤矿物组成及理化性质

Table 1 Minerals and physicochemical property of the red soil

项目	有机质(g/kg)	石英(g/kg)	蒙脱石(g/kg)	伊利石(g/kg)	高岭石(g/kg)	赤铁矿(g/kg)	褐铁矿(g/kg)	PZC	pH
检测值	16.30	476.00	102.50	121.60	144.70	—	108.60	8.9	5.94

但国内在这方面的研究基本上集中于天然或改性单矿物或合成材料(商平等,2008;白德奎等,2010;黄园英等,2010),利用红壤这种天然多相材料除砷的研究还较为少见。

本文通过静态吸附实验,研究吸附体系各因素对红壤吸附水中五价砷效果的影响,确定吸附效果最佳时砷的初始浓度、反应时间、温度以及 pH 值,并初步探讨其吸附机理。

1 材料与方法

1.1 试验土壤

试验所用红壤采自湖南省望城县丁字镇,为花岗岩风化形成。将土壤样品剔除根系、砾石,放在室内自然风干。风干后的土壤用木棒捣碎、磨细,过 80 目土壤分析筛,混合均匀,装袋编号、密封备用。土壤矿物成分由长沙矿冶研究院检测中心测试,土壤有机质、pH 值和零电荷点(PZC)由长沙理工大学水利试验中心测试。土壤矿物成分用 X 射线衍射(XRD)测得;土壤有机质采用改进的重铬酸钾容量法测定;土壤 pH 值采用滴定法测定,测定电解质为 1 mol/L KCl 溶液,土水比为 1:5;PZC 采用点位滴定法测定。测定成果见表 1。

1.2 试验方法

试验分为 5 个批次进行,分别考察初始浓度、反应时间、体系温度和 pH 值对吸附的影响以及这些因素的综合影响效果。每次试验分别称取 1 g 土样放入 250 mL 试剂瓶中,调节各因素的梯度值。加入一定浓度砷(砷酸根)溶液 50 mL,盖紧摇匀后立即置于恒温振荡器中,在振荡速度为 180 r/min 的条件下恒温振荡后高速离心 10 min,取上清液,测定砷的含量,计算土壤对砷的去除率和吸附量。砷含量的测定采用石墨炉原子吸收光谱法测定,测量精度 <1%;测试者:柳林。

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对吸附的影响

试验选择 20 组初始浓度值,浓度范围 0.05~

20.00 mg/L。溶液砷初始浓度对吸附的影响如图 1 所示。去除率为 60.59%~98.04%。当溶液砷初始浓度较低时(<5.0 mg/L),土壤对砷的去除率均大于 97%,且随着初始浓度的增大变化较小;此后(砷初始浓度 >5.0 mg/L),随着溶液砷初始浓度增大,去除率的降低幅度逐渐增大。由于土壤胶体表面的吸附点位是一定的,在吸附开始阶段,土壤表面有较多的吸附点位,而溶液中砷浓度较低,砷酸根离子很快进入土壤表面的吸附点位上,此时土壤胶体表面尚未达到饱和,吸附作用随着溶液中砷浓度的增大继续进行。随着砷酸根浓度的增加,土壤表面低能吸附点位逐渐饱和,胶体表面点位覆盖度逐渐接近于 1,砷酸根离子进入亲和力较高的高能点位上,此时表现为吸附反应速率减慢,吸附率降低。

2.2 反应时间对吸附的影响

根据上面的试验结果,确定本试验溶液砷浓度为 1.5 mg/L,反应时间为 1 440 min。不同的反应时间土壤对砷的去除效果不同(图 2)。

反应初期(0~120 min),土壤对砷的去除率迅速增大至 95.0%左右,此后,去除率缓慢增大,直到 720 min 后,去除率达到 97.0%左右,并趋于稳定。Altundogan *et al.* (2000)研究表明,土壤对砷酸根离子的吸附分为 2 个过程:一是砷酸根离子从溶液中到土壤胶体表面的过程;二是砷酸根离子由表面进入土壤固相内部的过程。前者反应迅速,后者反应缓慢。在反应开始阶段,砷酸根离子由于静电引力在数分钟或数小时内快速到达土壤胶体表面的吸附点位,然后扩散到土壤颗粒或晶体微孔中,发生表面络合作用并使基团结构进行重组。接下来的慢速反应过程则受很多因素的影响,如表面沉淀或固溶体的形成、微孔扩散、凝聚体的形成或表面物种的结构重组等,通常在较长时间才能达到平衡。

2.3 温度对吸附的影响

分别设定温度为 5,10,20,30 和 40 °C,开展 5 组吸附试验。温度对吸附的影响效果如图 3 所示。在溶液砷初始浓度一定的情况下,红壤对砷的去除率随温度的升高逐渐增大,但变化不大,这说明红壤对砷的吸附是一个吸热过程。吸附热力学计算表明,各种温度下的吸附自由能变 ΔG 均小于 0,其值随温度

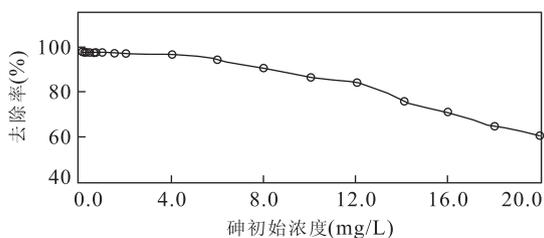


图1 溶液砷初始浓度对吸附作用的影响

Fig. 1 Affect of the As initial concentration on the adsorption

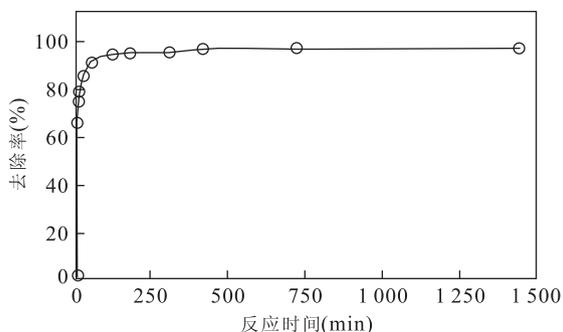


图2 红壤对砷的去除效果与反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between the removal rate and the reaction time

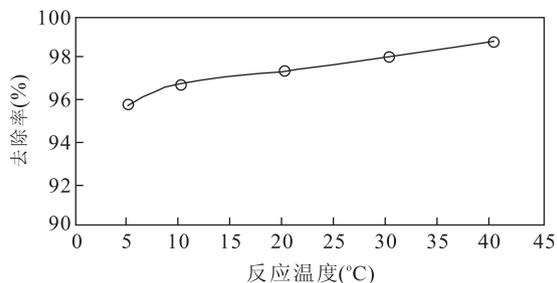


图3 反应温度对吸附作用的影响

Fig. 3 Affect of the reaction temperature on the adsorption

升高而由 $-4.239 \sim -6.024 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明土壤对砷的吸附在设定的温度下均能自发进行; 同时, 吸附过程在高温条件下自发进行的趋势更加明显, 即随着温度升高, 吸附反应更容易发生。

然而, 温度的变化同时影响体系中沉淀作用的进行, 红壤中较丰富的钙、镁、铁和铝等元素与砷酸盐作用可生成难溶的砷酸盐。当温度升高时, 这些砷酸盐的溶解度增大, 在一定程度上降低了红壤对砷的去除率, 这也在一定程度上解释了为什么温度由 0°C 变化到 40°C 时, 红壤对砷的去除率变化不大。

2.4 体系 pH 对吸附的影响

体系 pH 对吸附作用的影响如图 4 所示。

实验结果显示, 红壤对砷的去除率随着体系

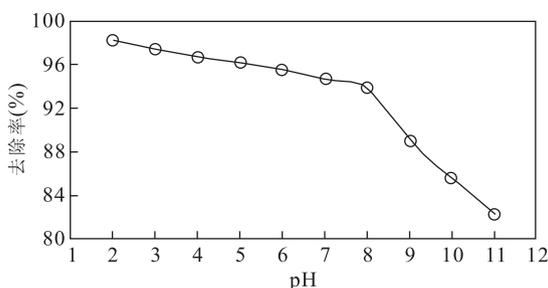


图4 体系 pH 值对吸附作用的影响

Fig. 4 Affect of the pH value of the system on the adsorption

pH 值的增大总体呈减小趋势, 而且在 pH 值为 8.0 左右时, 去除率的变化出现明显的拐点; 当 pH 值小于 8.0 时, 去除率降低比较缓慢; 当 pH 值大于 8.0 时, 去除率急剧下降。当体系为酸性时, 水中砷主要以带负电荷的 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 的形式存在, 容易被表面带正电荷的物质如胶体、粘土矿物、铁和铝的氢氧化物吸附而发生共沉淀(陈云嫩和柴立元, 2008; 刘辉利等, 2009)。当体系变化为碱性环境时, 砷酸盐进一步解离为以 AsO_4^{3-} 等为主要形式的阴离子。此时, 氢氧化铁表面带负电荷(陈云嫩和柴立元, 2008), 它将对 AsO_4^{3-} 产生排斥, 从而促进 As 的解吸。此外, pH 值的变化, 亦影响体系中难溶砷酸盐如砷酸铁、砷酸钙和砷酸铝等物质的生成: 如当 pH 值在 5.0~5.8 时, 砷酸铁的溶解度最小; pH 值为 5.0~0 及 5.8~14.0 时, 砷酸铁的溶解度迅速升高(朱义年等, 2003)。如上所述, 花岗岩红壤含较丰富的蒙脱石、伊利石、高岭石和褐铁矿(含水氢氧化铁、氢氧化铝和泥质等的混合物), 正是由于体系 pH 值的变化使得砷的存在形态及红壤矿物的表面电性及沉淀反应等发生一定的变化, 导致红壤对砷去除的综合效果发生了改变。

2.5 4 因素正交实验

4 因素正交实验及极差分析结果见表 2。花岗岩母质红壤对砷的去除率从 82.34% 增大到 97.61%。极差的大小反映了各因素对吸附的影响程度, 其值越大表示该因素的水平对吸附产生的影响越大。试验结果中, 4 因素的极差 R 分别为初始浓度 ($R_A = 3.07$)、反应时间 ($R_B = 4.56$)、体系 pH ($R_C = 7.64$) 和反应温度 ($R_D = 1.69$)。因此 4 因素对吸附的影响大小顺序为: 体系 pH > 反应时间 > 初始浓度 > 反应温度。从各因素水平下的去除率及均值可以看出, 去除效果最好的各因素水平分别是 A_1 、 B_3 、 C_1 和 D_4 , 因此在 $A_1B_3C_1D_4$ 的组合实验条件下, 即在溶液砷初始浓度为 5.0 mg/L 、反应时间为 120 min、

表 2 4 因素正交实验结果

Table 2 The orthogonal test of four affecting factors

实验编号	A(mg·L ⁻¹)	B(min)	C	D(°C)	去除率(%)
1	1(5)	1(30)	4(8)	3(30)	92.49
2	1	2(60)	1(5)	1(10)	92.57
3	1	3(120)	3(7)	4(40)	90.45
4	1	4(180)	2(6)	2(20)	95.42
5	2(10)	1	3	2	89.72
6	2	2	2	4	96.81
7	2	3	4	1	83.79
8	2	4	1	3	97.61
9	3(15)	1	1	4	95.34
10	3	2	4	2	87.53
11	3	3	2	3	90.34
12	3	4	3	1	83.16
13	4(20)	1	2	1	89.34
14	4	2	3	3	85.96
15	4	3	1	4	94.82
16	4	4	4	2	82.34
$\overline{K_1}$	92.31	80.37	92.42	83.16	—
$\overline{K_2}$	90.36	90.62	91.39	88.42	—
$\overline{K_3}$	86.71	91.89	87.36	90.49	—
$\overline{K_4}$	82.34	90.72	82.35	91.36	—
极差(R)	3.07	4.56	7.64	1.69	—
优水平	A ₁	B ₃	C ₁	D ₄	—

注:A. 初始浓度;B. 反应时间;C. pH 值;D. 温度.

pH 为 5.0 以及反应温度为 40 °C 的组合条件下,红壤对砷的去除率最大.

3 结论

(1) 砷初始浓度小于 5.0 mg/L 时,红壤对水中五价砷的去除率大,均在 97.0% 以上;此后,随着砷初始浓度增大,去除率的降低幅度逐渐增大;(2) 反应初期(0~120 min),土壤对砷的去除率迅速增大至 95.0% 左右;此后,去除率缓慢增大,直到 720 min 后,去除率达到 97.0% 左右,并趋于稳定;(3) 在砷初始浓度一定的情况下,土壤对砷的吸附量随着温度的升高逐渐增加,增加幅度较小,这反映了温度变化对吸附作用和沉淀反应的综合影响;(4) 体系 pH 值对红壤吸附水中砷的影响较大,红壤对砷的去除率随着体系 pH 值的增大总体呈减小趋势,在 pH 值为 8.0 左右时,出现去除率变化的拐点;(5) 由正交试验可知,4 因素对吸附的影响大小顺序为:体系 pH>反应时间>初始浓度>反应温度. 在砷初始浓度为 5.0 mg/L、反应时间为 120 min、pH 为 5.0 以及反应温度为 40 °C 的组合条件下,砷的吸附量达到最大,红壤对砷的去除率最大.

References

- Aishanjiang, T. S. T., Abulai, W. S. Y., 2010. Test and analysis of fluoride and arsenic in drinking water in countryside, Aktu county, Xinjiang. *Endemic Diseases Bulletin*, 25(4): 60 (in Chinese).
- Altundogan, H. S., Altundogan, S., Tumen, F., et al., 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 20(8): 761–767. doi: 10.1016/S0956-053X(00)00031-3
- Bai, D. K., Zhu, X. P., Wang, Y. Y., et al., 2010. Study on Adsorption behaviors of As (III) by manganese oxide, iron oxide and aluminium oxide. *Rock and Mineral Analysis*, 29(1): 55–60 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. N., Chen, L. Y., 2008. Migration and transformation of arsenic in groundwater. *Nonferrous Metals*, 60(1): 109–112 (in Chinese with English abstract).
- Garau, G., Silveti, M., Deiana, S., et al., 2011. Long-term influence of red mud on As mobility and soil physicochemical and microbial parameters in a polluted subacidic soil. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3): 1241–1248. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.037
- Ha, T., Wang, J. W., 2009. Study on As prevention and water improvement in Wuyuan, Hetao plain. *Inner Mongolia Water Resources*, 2: 92–93 (in Chinese).
- Han, C. Y., Zhang, L. Y., Zou, Z. H., et al., 2011. Research progress of arsenic-contaminated wastewater treatment by adsorption method. *Environmental Chemistry*, 30(2): 517–523 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Y. Y., Liu, D. D., Qu, W. J., et al., 2010. Comparison of efficiency of sorption materials for As (III) removal from water. *Environmental Science and Technology*, 33(6E): 89–110 (in Chinese with English abstract).
- Lakshminathiraj, P., Narasimhan, B. R. V., Prabhakar, S., et al., 2006. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal Hazardous Materials*, 136(2): 281–287. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.015
- Li, J., Li, J. C., Li, W., et al., 2010. Adsorption of As (III) from water by ferric hydroxide. *Water Technology*, 4(5): 17–20 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Wang, Q., Jiang, C. X., et al., 2009. The genesis & harm of As-high water in mengding basin of Gengma, Yunnan. *Yunnan Geology*, 28(4): 367–373 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. R., Wang, J., Luan, Z. K., et al., 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3): 131–137. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.006
- Liang, J., Xu, R. K., Zhao, A. H., et al., 2007. Effects of

- temperature and arsenate on adsorption kinetics of cadmium by an oxisol. *Ecology and Environment*, 16(5): 1433—1435 (in Chinese with English abstract).
- Liu, H. L., Liang, M. N., Zhu, Y. N., et al., 2009. The adsorption of arsenic by ferric hydroxide and its precipitation mechanism. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(5): 1011—1020 (in Chinese with English abstract).
- Shang, P., Sun, E. C., Li, H. M., et al., 2008. Advances in the treatment of arsenic pollution by environmental mineral materials. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(3): 232—240 (in Chinese with English abstract).
- Vithanage, M., Senevirathna, W., Chandrajith, R., et al., 2007. Arsenic binding mechanisms on natural red earth: a potential substrate for pollution control. *Science of the Total Environment*, 379(2—3): 244—248. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.03.045
- Wang, N., Liang, C. H., Du, L. Y., et al., 2009. Adsorption of arsenate aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Industrial Water Treatment*, 29(7): 31—35 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. P., ed., 2009. District 5: South area of red soil. *China Water Resources*, 7: 35—39 (in Chinese).
- Zhai, H., Sun, H. X., Li, Y. L., et al., 2008. The study for sorption of trace arsenite on clay minerals. *Journal of Agro-Environment Science*, 27(6): 2246—2250 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Y. N., Zhang, X. H., Xie, Q. L., et al., 2003. Dependence of arsenate solubility and stability on pH value. *Environmental Chemistry*, 22(5): 478—484 (in Chinese with English abstract).
- 活饮用水氟、水砷检测与分析. 地方病通报, 25(4): 60.
- 白德奎, 朱霞萍, 王艳艳, 等, 2010. 氧化锰、氧化铁、氧化铝对砷(Ⅲ)的吸附行为研究. 岩矿测试, 29(1): 55—60.
- 哈图, 王金伟, 2009. 河套平原腹地五原地方病区防砷改水方案初探. 内蒙古水利, 2: 92—93.
- 陈云嫩, 柴立元, 2008. 砷在地下水环境中的迁移转化. 有色金属, 60(1): 109—112.
- 韩彩芸, 张六一, 邹照华, 等, 2011. 吸附法处理含砷废水的研究进展. 环境化学, 30(2): 517—523.
- 黄园英, 刘丹丹, 屈文俊, 等, 2010. 几种吸附材料对水中砷(Ⅲ)去除效果比较. 环境科学与技术, 33(6E): 89—110.
- 梁晶, 徐仁扣, 赵安珍, 等, 2007. 温度和砷酸根对砖红壤中 Cd(Ⅱ)吸附动力学的影响. 生态环境, 16(5): 1433—1435.
- 李杰, 李金成, 李伟, 等, 2010. 氢氧化铁对水中砷的吸附试验研究. 供水技术, 4(5): 17—20.
- 刘辉利, 梁美娜, 朱义年, 等, 2009. 氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理. 环境科学学报, 29(5): 1011—1020.
- 李燕, 王强, 蒋成兴, 等, 2009. 云南耿马孟定盆地高砷水成因及其危害. 云南地质, 28(4): 367—373.
- 商平, 孙恩呈, 李海明, 等, 2008. 环境矿物材料处理砷(As)污染水的研究进展. 岩石矿物学杂志, 27(3): 232—240.
- 王楠, 梁成华, 杜立宇, 等, 2009. 柱撑蒙脱石对水中砷(V)的吸附研究. 工业水处理, 29(7): 31—35.
- 王晓平责编, 2009. 分区五: 南方红壤区. 中国水利, 7: 35—39.
- 翟辉, 孙红霞, 李义连, 等, 2008. 微量 As(Ⅲ)在粘土矿物上的吸附模拟实验研究. 农业环境科学学报, 27(6): 2246—2250.
- 朱义年, 张学洪, 解庆林, 等, 2003. 砷酸盐的溶解度及其稳定性随 pH 值的变化. 环境化学, 22(5): 478—484.

附中文参考文献

艾山江·托石提, 阿布来·吾斯因, 2010. 新疆阿克陶县农村生