

臭氧氧化合成臭葱石除砷

曹俊雅¹, 张凯伦^{1,2}, 李媛媛², 张广积^{2,3*}

[1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;

3. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100149]

摘要: 用臭氧发生器产生的臭氧氧化模拟酸性含砷废水, 在 95 °C 下加热反应 7 h 合成臭葱石, 考察了 Fe(II) 氧化速率及溶液初始 pH 值对砷去除率及臭葱石合成的影响。结果表明, 提高 Fe(II) 氧化速率及增大初始 pH 值均可促进 As 沉淀。初始 pH 为 2.0 时通入臭氧, 溶液中 As 的最终去除率可达 89.64%, 反应所得臭葱石颗粒尺寸较大、结晶良好。

关键词: 臭氧; 氧化; As(III); As(V); Fe(II); 臭葱石

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)03-0517-05

Arsenic Removal by Scorodite Synthesis Using Ozone Oxidation

Junya CAO¹, Kailun ZHANG^{1,2}, Yuanyuan LI², Guangji ZHANG^{2,3*}

[1. School of Chemistry & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100149, China]

Abstract: The ozone generated by the ozone generator was used to oxidize lab made acidic arsenic-containing wastewater to synthesize scorodite at 95 °C for 7 h. The effects of oxidizing rate of Fe(II) and initial pH of the solution on the arsenic removal rate and the scorodite formation were studied. The results showed that increasing the oxidizing rate of Fe(II) and initial pH can enhanced As precipitation. With the ozone oxidation, 89.64% arsenic was removed from the solution at initial pH=2, and the scorodite has large particle size and good crystallization.

Key words: ozone; oxidation; As(III); As(V); Fe(II); scorodite

1 前言

砷是一种广泛存在的剧毒元素, 少量摄入即可致死, 慢性砷中毒会提高皮肤癌、肺癌和膀胱癌发病率^[1]。世界各国对砷污染控制越来越严格^[2,3]。消除砷污染要尽可能避免砷在土壤和水体中扩散, 同时将进入环境的砷尽可能清除、回收, 并合理处置回收的含砷废渣、废水, 避免造成二次污染^[4], 将含砷废渣和废水进行无害化处理, 使之形成稳定低毒的固态渣, 即将砷元素固定化/稳定化(Solidification/Stabilization)是最佳的选择^[5]。臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的含砷量高(>30%), 稳定性好, 铁砷摩尔比低(约 1:1), 比其它固体砷化合物存放费用低

很多, 且其具有晶体结构, 易过滤和分离^[6], 是国际公认的最佳砷固定化合物。因此, 将砷以臭葱石形式固定安全堆放成为近年来研究的热点。传统合成臭葱石的方法需高温高压, 对反应器要求较高, 操作难度大, 除少数采用加压氧化工艺生产有色金属的企业外, 很少用于含砷废水处理。Filippou 等^[7]提出了在常压下将砷转化成臭葱石的方法, 即在 95 °C 以上、pH≈1 的条件下, 在含 As(V)和 Fe(II)的溶液中通入空气, 使 Fe(II)缓慢氧化, 再加入晶种诱导, 逐渐生成臭葱石晶体。Fujita 等^[8-10]基于此方法在常压下进行了臭葱石除砷的工业实验, 取得了一定进展。但该方法要求砷为五价且砷初始浓度为 20~50 g/L, 而一般含砷废水中总砷浓度大多在 10 g/L

收稿日期: 2017-12-12, 修回日期: 2018-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21576271; 21427814)

作者简介: 曹俊雅(1981-), 女, 河南省鲁山人, 博士, 副教授, 化学工程专业, Tel: 010-62339907, E-mail: caojy@cumt.edu.cn; 张广积, 通讯联系人, E-mail: gjzhang@ipe.ac.cn.

引用格式: 曹俊雅, 张凯伦, 李媛媛, 等. 臭氧氧化合成臭葱石除砷. 过程工程学报, 2018, 18(3): 517-521.

Cao J Y, Zhang K L, Li Y Y, et al. Arsenic Removal by Scorodite Synthesis Using Ozone Oxidation (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 517-521, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217417.

以下,且含 As(III)较多,必须对含砷废水进行浓缩和氧化预处理,操作繁琐,难以推广应用。

本研究采用一种新的简单有效的除砷方法,用臭氧发生器制备的含臭氧的空气将模拟含砷废水中的 As(III)彻底氧化为 As(V),在加热条件下用臭氧氧化 Fe(II),使其与废水中的 As(V)反应生成臭葱石沉淀而除去。

2 实验

2.1 实验材料与试剂

AG1-X8 阴离子交换树脂(75~150 μm , 分析级,上海摩速科学器材有限公司),亚砷酸钠(NaAsO_2 , 分析纯,沈阳化学试剂厂),硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,北京化学试剂公司),浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、冰醋酸(相对分子量 60.05)、浓盐酸(浓度 36%~38%, 相对分子量 36.46)均为分析纯,购自北京化工厂。

2.2 分析仪器

JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社), ULTIMA 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-OES, 法国 JY 公司), X'Pert PROMPD X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科分析仪器公司), INCA X-MAX 型能谱仪(EDS, 日本电子株式会社)

2.3 分析方法

用 ICP-OES 测定溶液中总 As 浓度[As(III)与 As(V) 浓度总和]。

联用阴离子交换树脂与 ICP-OES 测定 As(III)和 As(V)的浓度:取部分溶液,流过醋酸型 AG1-X8 阴离子交换柱(上海华美实验仪器厂)吸附 As(V),收集的溶液中只含 As(III),用 ICP-OES 测其中 As 浓度,得原溶

液中 As(III)浓度. 总 As 浓度与 As(III)浓度之差即为 As(V)浓度。

2.4 实验方法

2.4.1 模拟含砷废水配制

称取一定量 NaAsO_2 溶解于 650 mL 去离子水中配制 5 g/L 的 As(III)溶液,用稀硫酸调节溶液 pH 值. 由于含砷废水通常含铁浓度很高,为使模拟废水接近真实废水,向模拟废水中加入一定量铁. 按摩尔比 $\text{Fe}/\text{As}=1$ 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 溶解于 As(III)溶液中,将溶液混合均匀即为模拟含砷废水。

2.4.2 As(III)氧化

将含砷废水倒入 1000 mL 三口烧瓶中,水浴锅控制反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,向溶液中通入臭氧将 As(III)氧化为 As(V). 臭氧采用臭氧发生器(北京同林高科科技有限责任公司)以空气为原料制备,臭氧含量约为 $6 \times 10^{-6}(\text{vol})$. 调节流入三口烧瓶的含臭氧空气流量为 10 L/min,即臭氧流量 $v=60 \text{ mg/min}$,反应 2 h。

2.4.3 臭葱石合成

As(III)氧化后关闭臭氧发生器,边搅拌边加热混合溶液,当溶液温度达 95 $^{\circ}\text{C}$ 时,通过蠕动泵[卡川儿流体科技(上海)有限公司]向溶液中缓慢加入 200 mL Fe(II)溶液(按摩尔比 $\text{Fe}/\text{As}=0.5$ 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制),滴加速度为 5 mL/min. 分别在通入臭氧、空气及单纯搅拌条件下进行臭葱石沉淀反应,实验装置如图 1 所示. 每隔一定时间用移液枪快速取样置于冰箱中低温贮存. 将样品稀释,用 ICP-OES 测定溶液中 Fe 和 As 含量. 反应结束后将沉淀过滤,用 100 mL 去离子水洗涤 3 次,滤渣于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重,进行 XRD 和 SEM 分析。

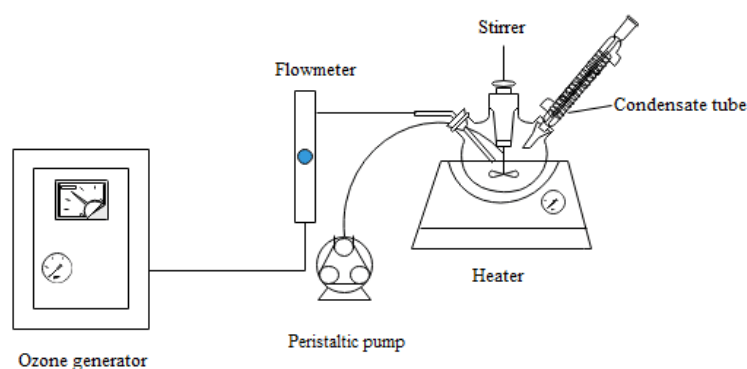


图1 反应装置图

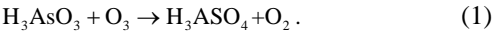
Fig.1 The diagram of reaction device

3 结果与讨论

3.1 臭氧对 As(III)的氧化效果

含砷废水多为强酸性,而 As(III)在酸性条件下氧化速度很慢,因此要将 As(III)转化为 As(V),通常需先进行中和,再通入空气氧化. 研究^[11-14]表明,臭氧作为强

氧化剂在酸性条件下可快速有效地氧化 As(III), 机理如下:



在酸性水体中 As(III)的主要存在形式为 H_3AsO_3 , 氧化后 As(V)的存在形态主要为 H_3AsO_4 和 H_2AsO_4^- . 不同 pH 下用臭氧氧化含 As(III)和 Fe(II)的模拟废水 2 h, As(III)的转化率见表 1, 可以看出, 不同 pH 下溶液中超过 99%的 As(III)转化为 As(V).

表 1 不同 pH 值下臭氧氧化 As(III)的转化率
Table 1 Oxidation rate of arsenic by O_3 under different pH values

pH	As(III) content in solution/(g/L)		As(III) conversion rate/%
	Initial	After reaction	
1.0		0.0465	99.07
1.5	5.0	0.0451	99.10
2.0		0.0369	99.26

3.2 氧化条件对砷去除率的影响

砷去除率 $\eta(\%)$ 可由下式计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_A}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, C_0, C_A 分别为溶液中初始砷浓度和反应后剩余砷浓度(g/L).

图 2 为溶液初始 pH=2.0、不同氧化条件下 As 浓度随时间的变化. 可以看出, 不通气体仅靠搅拌曝气时, 溶液中 As 浓度下降非常缓慢, 最终形成的沉淀量也很少; 在搅拌并通空气时, 初始阶段 As 浓度下降较快, 但反应 3 h 后 As 浓度下降速度明显变慢; 而通入臭氧时 As 浓度一直下降. 计算可得, 在不通气体、通入空气、通入臭氧时, 7 h 内溶液中砷去除率分别为 20.41%, 59.82%和 89.64%. 3 种条件下生成的沉淀均为浅绿色, 其中通入臭氧时的沉淀略偏灰绿, 沉淀物干重最大.

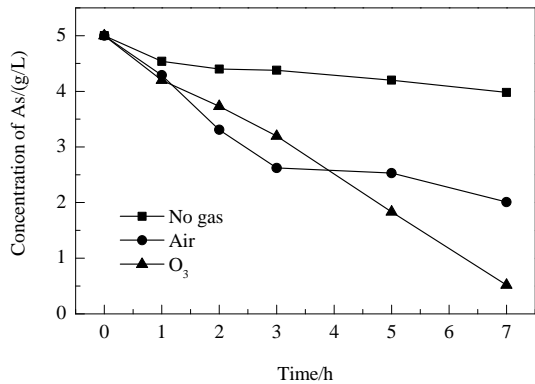


图 2 不同氧化条件下 As 浓度的变化
Fig.2 Concentration change of As with time under different oxidation conditions

3 种沉淀物的 XRD 谱如图 3 所示. 可以看出, 3 种沉淀物均有良好的结晶峰, 且峰型均与标准臭葱石 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相符, 峰强相差不大, 与其结晶度相关, 表明 3 种条件下反应产物均为结晶良好的臭葱石.

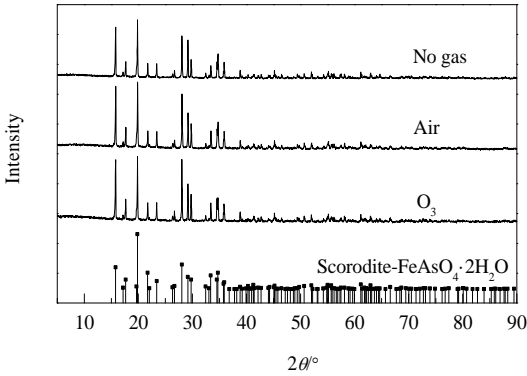
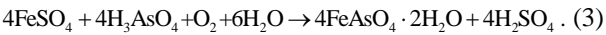
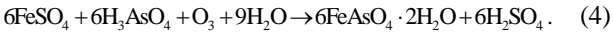


图 3 不同氧化条件下产生的沉淀的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of precipitation under different oxidation conditions

研究^[10,15]表明, 常温常压下 As(V)与 Fe(II)不能直接反应生成臭葱石, 而是 As(V)先与 Fe(II)形成某种胶体形式的结晶前体, 再氧化为臭葱石结晶. 现有的合成方法是在含 As(V)的溶液中添加 Fe(II), 通过缓慢氧化 Fe(II)形成臭葱石结晶, 反应如下:



Fujita等^[9]发现用纯氧氧化时砷去除率比空气氧化时高, 证明了提高Fe(II)的氧化速率可提高As去除率, 其实验中As(V)初始浓度高达 50 g/L, 反应开始阶段氧化速度要慢, 避免产生过多细小晶粒, 反应后期则可提高氧化速度, 加快晶体生长. 本研究砷初始浓度仅为 5 g/L, 即使采用强氧化剂臭氧, 产生的沉淀结晶度仍很好(图 3), 且砷去除率更高. 反应如下:



3.3 pH 值对砷去除率的影响

调节溶液初始 pH 分别为 1.0, 1.5 和 2.0, 通入 O_3 进行沉砷反应, 砷去除率随时间的变化如图 4 所示. 可见, 随 pH 值降低, 砷去除率降低. 这是由于 pH 值降低, Fe(II)氧化速度逐渐降低, 影响砷酸铁沉淀生成^[16], 导致砷去除率逐渐降低.

图 5 为不同 pH 下生成的沉淀物的 XRD 谱, 所有沉淀产物都具有臭葱石的特征衍射峰. 初始 pH 值为 1.5 和 2.0 时, 沉淀物峰强较强且基本相同, 表明沉淀物结晶良好; 初始 pH 为 1.0 时, 沉淀物的衍射峰强度明显降低, 表明沉淀物的结晶度较差. 研究^[17]表明, 用高浓

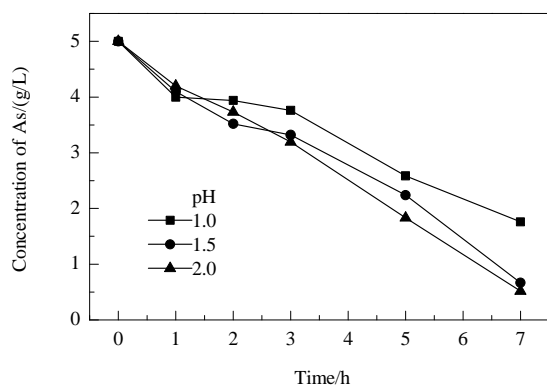


图4 不同pH值下As浓度的变化

Fig.4 Concentration change of As with time under different pH values

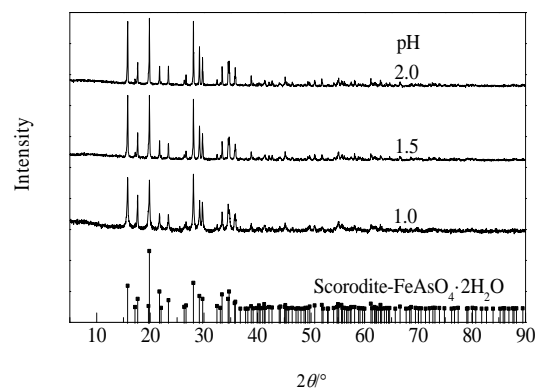


图5 不同pH值下产生的沉淀的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of precipitation under different pH values

3.4 沉淀物的SEM分析

图6为不同反应条件下所得沉淀物的SEM照片。可见,在不通气体、通空气和通臭氧时均产生结晶良好的晶体,不通气体和通入空气时晶体表面光滑,但颗粒直径较小;通入臭氧时晶体颗粒较大。对沉淀物进行EDS能谱分析(数据见表2),发现不同条件下产生的沉淀物的含砷率均约为30%。沉淀物直径随初始pH值下降而减小,初始pH=1.0时形成细小颗粒,并聚集。文献^[17,18]也观察到类似现象,即pH低时不能形成大晶体,而是形成细小晶粒再聚集成大颗粒。大尺寸的臭葱石颗粒易固液分离,体积小、晶体较稳定且砷不易二次浸出。因此,合成尺寸较大的臭葱石有利于安全堆存。

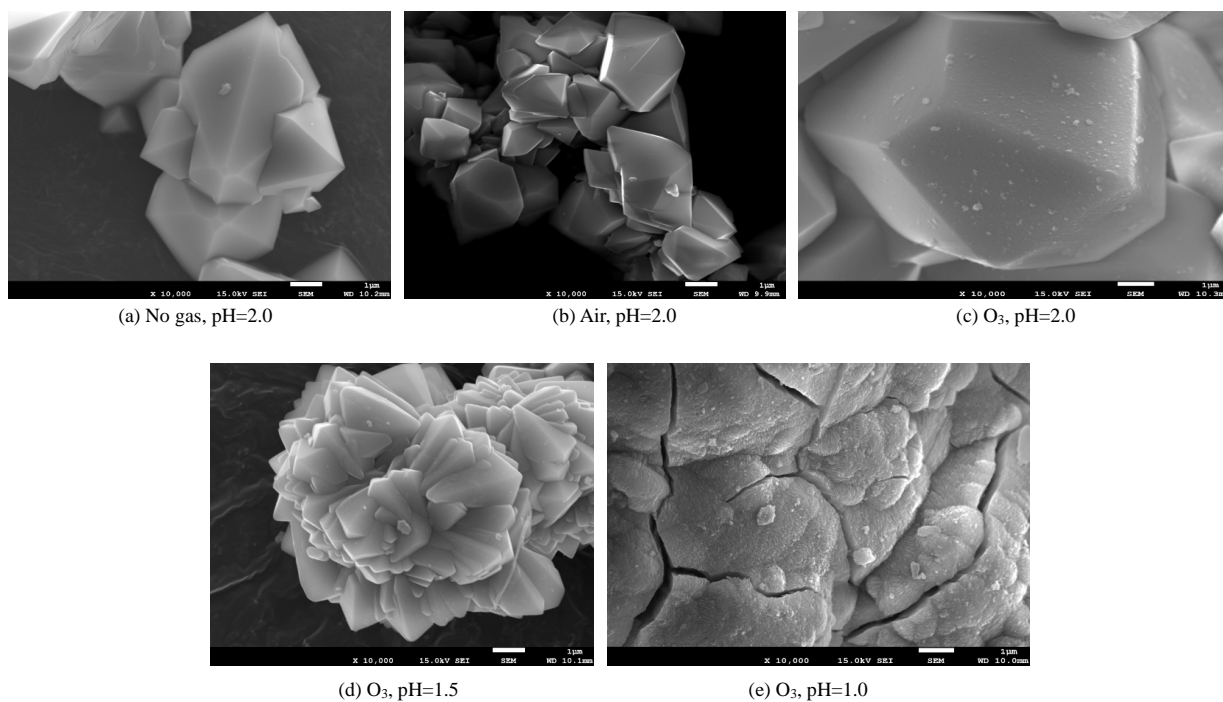


图6 不同条件下沉淀物的SEM照片

Fig.6 SEM images of precipitates under different conditions

表 2 不同反应条件下沉淀物的 EDS 分析
Table 2 EDS analysis of precipitates under different conditions

pH	Oxidation condition	Element content in the precipitates/wt%		
		As	Fe	O
1.0	O ₃	29.98	48.31	22.58
1.5	O ₃	31.04	18.53	50.43
2	O ₃	32.32	28.51	39.17
2	Air	33.43	29.59	36.98
2	No gas	32.57	24.31	43.11

4 结 论

用臭氧氧化模拟含砷废液合成臭葱石沉淀除砷, 考察了氧化条件、初始 pH 值等对臭葱石沉淀的影响, 得到以下结论:

(1) 用臭氧氧化Fe(II)可提高溶液中As的沉淀速率, 砷去除率达 89.64%, 且生成的大尺寸臭葱石颗粒结晶良好.

(2) 提高溶液初始pH值有助于促进除臭葱石晶体形成与长大. 初始pH过低(pH=1.0)会降低As去除率, 且生成的沉淀物由结晶度较差的小颗粒聚集而成.

参考文献:

[1] 陈保卫, Chris L X. 中国关于砷的研究进展 [J]. 环境化学, 2011, 30(11): 1936–1938.
Chen B W, Chris L X. Recent Progress in Arsenic Research in China [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11): 1936–1938.

[2] Piret N L. The Removal and Safe Disposal of Arsenic in Copper Processing [J]. JOM, 1999, 51(9): 16–17.

[3] Sorg T J, Chen A S, Wang L. Arsenic Species in Drinking Water Wells in the USA with High Arsenic Concentrations [J]. Water Res., 2014, 48(1): 156–169.

[4] 张广积, 刘小娟, 李媛媛, 等. 含砷废物的无害化处理 [J]. 工程研究, 2015, 7(4): 392–397.
Zhang G J, Liu X J, Li Y Y, et al. The Treatment of Arsenic Bearing Waste [J]. Journal of Engineering Studies, 2015, 7(4): 392–397.

[5] Leist M, Casey R J, Caridi D. The Management of Arsenic Wastes: Problems and Prospects [J]. J. Hazard. Mater., 2000, 76(1): 125–138.

[6] Krause E, Ettel V A. Solubility and Stability of Scorodite, FeAsO₄·2H₂O: New Data and Further Discussion [J]. Am. Mineral., 1988, 73(7/8): 850–854.

[7] Filippou D, Demopoulos G P. Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation [J]. JOM, 1997, 49(12): 52–55.

[8] Fujita T, Taguchi R, Abumiya M, et al. Novel Atmospheric Scorodite Synthesis by Oxidation of Ferrous Sulfate Solution: Part I [J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2/4): 92–102.

[9] Fujita T, Taguchi R, Abumiya M, et al. Novel Atmospheric Scorodite Synthesis by Oxidation of Ferrous Sulfate Solution: Part II. Effect of Temperature and Air [J]. Hydrometallurgy, 2008, 90(2/4): 85–91.

[10] Fujita T, Fujieda S, Shinoda K, et al. Environmental Leaching Characteristics of Scorodite Synthesized with Fe(II) Ions [J]. Hydrometallurgy, 2012, 111(1): 87–102.

[11] Otgon N, Zhang G J, Yang C. Arsenic Removal from Waste Water by Ozone Oxidation Combined with Ferric Precipitation [J]. Mongolian Journal of Chemistry, 2017, 17(43): 18–22.

[12] 刘小娟, 张广积, 张军. 酸性溶液中臭氧氧化 As(III)的研究 [J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(5): 511–515.
Liu X J, Zhang G J, Zhang J. Ozonation of As(III) in Acidic Solution [J]. Computers and Applied Chemistry, 2016, 33(5): 511–515.

[13] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of Arsenite in Groundwater Using Ozone and Oxygen [J]. Sci. Total Environ., 2000, 247(1): 71–79.

[14] Khuntia S, Majumder S K, Ghosh P. Oxidation of As(III) to As(V) Using Ozone Microbubbles [J]. Chemosphere, 2014, 97(1): 120–124.

[15] Singhanian S, Wang Q, Filippou D, et al. Acidity, Valency and Third-ion Effects on the Precipitation of Scorodite from Mixed Sulfate Solutions under Atmospheric-pressure Conditions [J]. Metall. Mater. Trans. B, 2006, 37(2): 189–197.

[16] 曹俊雅, 叶栩文, 杜娟, 等. 铁氧化菌对含砷溶液中砷沉淀和臭葱石晶体形成的影响 [J]. 过程工程学报, 2015, 15(2): 307–312.
Cao J Y, Ye X W, Du J, et al. Effects of Iron Oxidation Bacteria on Arsenic Precipitation and the Formation of Crystalline Scorodite from Arsenic-containing Solution [J]. Chin. J. Process Eng., 2015, 15(2): 307–312.

[17] Fujita T, Taguchi R, Abumiya M, et al. Effect of pH on Atmospheric Scorodite Synthesis by Oxidation of Ferrous Ions: Physical Properties and Stability of the Scorodite [J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(3): 189–198.

[18] Wang K L, Jia Y F. Effects of Temperature and pH on the Transformation of Ferric Arsenate to Scorodite in Acidic Solution [J]. Advanced Materials Research, 2013, 726/731: 2165–2168.