# 新型离子交换纤维去除水中砷酸根离子的研究

**刘瑞霞**,王亚雄,汤鸿霄(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085) 摘要:制备了一种新型离子交换纤维.研究表明,该离子交换纤维对砷酸根离子具有较高的吸附容量和较快的吸 附速度,吸附动力学数据完全符合Lagergren 二级速度方程,在所研究的砷浓度范围内,Freundlich 型吸附等温式 能很好地描述吸附平衡数据,去除砷酸根离子的最佳 pH 值范围是 3.5~7.0.离子交换纤维柱吸附实验表明了较 好的动态吸附特性,稀 NaOH 溶液是砷酸根离子的有效洗脱剂,30mL 0.5mol/L NaOH 溶液可定量将 96.0mg/g 吸附量的砷从纤维柱上洗脱.

关键词:新型离子交换纤维;砷;吸附;脱附;去除 中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)05-04-0088

# Removal of Arsenate by a New Type of Ion Exchange Fiber

Liu Ruixia, Wang Yaxiong, Tang Hongxiao (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract** :A new type of ion exchange fiber was prepared for the removal of arsenate from water. A batch sorption experiments showed that the fibrous sorbent had high sorption capacity and good kinetic property for arsenate ion. The sorption kinetic data can be described by the Lagergren pseudo-second order rate equation very well. Freundlich model can simulate the adsorption equilibrium data of arsenate ion in the studied concentration range. The removal of arsenate by the fiber reached a maximum in pH value range of 3.5 to 7.0. The column performance was carried to assess the applicability of the ion exchange fiber for the removal of arsenate ion with satisfactory result. The diluted NaOH solution is an efficient eluant for the desorption of arsenate on from the fiber column, and 30 mL of 0.5 mol/L NaOH can quantitatively recover arsenate from water.

Keywords ion exchange fiber; arsenate; sorption; desorption; removal

目前,含砷废水的处理方法主要有以钙盐, 铁铝盐,稀土元素为沉淀剂的絮凝沉淀法<sup>[1~4]</sup>, 离子交换和吸附法<sup>[5,6]</sup>,反渗透和电解法<sup>[7]</sup>.在 这些传统的处理方法中,离子交换吸附法以其 处理效果好,操作简单等优点引起众多学者的 重视.常见的吸附材料有:活性氧化铝<sup>[5]</sup>,活性 炭<sup>[8]</sup>,铁氧化物<sup>[9]</sup>及稀土化合物<sup>[4]</sup>.

本文基于纤维状吸附剂的吸附动力学性能 好,吸附容量高等特点,制备了一种新型离子交 换纤维,探讨了其对砷酸根的吸附性能和去除 效果.

1 试验部分

# 1.1 试验材料与仪器

新型碱性离子交换纤维(含胺基)由本实验 室合成.在一定条件下腈纶纤维(商业品)依次 经过水合肼交联,乙二胺胺化,稀盐酸和氨水的 浸泡等处理,得到碱性阴离子交换纤维.洗涤 干燥后,将其剪成1mm小段,备用.

砷酸根离子储备液. 准确称取 4.164g 分析 纯 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 于烧杯中,加少量去离子 水溶解,定容在 1L 的容量瓶中,此储备液含 As (V)1000mg/L.在试验中根据不同的需要将此 储备液稀释成不同的浓度.其它试剂均为分析 纯.等离子体发射光谱(ICPAES,法国,JY-UL-TIMA)用于砷酸根离子的测定,pH 计(pH-3C, 上海雷磁仪器厂)调节溶液 pH 值;空气恒温 振荡器(HZQ-C,哈尔滨市东联电子技术开发有 限公司)用于平衡溶液.

1.2 试验方法

(1)吸附平衡试验 包括吸附等温线测定

收稿日期:2001-10-12;修订日期:2001-12-17

**基金项目**:国家自然科学基金资助项目(29977027)

作者简介:刘瑞霞,女,博士,副研,主要从事环境界面过程的 理论及应用研究.

和 pH 值对吸附的影响试验.具体方法如下:称 取 0.10g 纤维吸附剂 3 份分别置于 100mL 的 磨口三角瓶中,加入 25mL 不同浓度的砷酸根 离子试液,用稀硝酸和氢氧化钠调节溶液 pH 值,在 25 下恒温振荡 24h,平衡后测定溶液 pH 值,ICPAES测定溶液中残留砷酸根离子浓 度.

(2)吸附动力学试验 称取纤维吸附剂 1.0g 置于 1L 的烧杯中,加入 500mL 含砷 30mg/L 的砷酸根离子试液,在室温下立即搅 拌,在约定的时间取样,过滤,测定滤液中残留 砷浓度.

(3)柱吸附试验 把 1.0g 纤维吸附剂浸泡 在去离子水中,在充分搅拌下,将纤维 与水混 合物转移到直径为 1.5cm,长 15cm 的玻璃柱 中,使得纤维柱高度为 5cm.将含有 38mg/L 砷 的阴离子试液在 3mL/min 的流动速度下通过 纤维吸附柱,在不同的时间收集流出液,测定此 流出液中砷浓度.

(4)纤维柱的洗脱试验 在上述柱吸附过 程之后,用去离子水将纤维柱洗涤 2~3次.再 用 0.5mol/L NaOH 溶液以 1.0mL/min 的速度 洗脱柱子,收集洗脱液的体积份数,测定各份数 中砷浓度.

# 2 结果与讨论

## 2.1 吸附速度

纤维状吸附剂的主要优点之一是吸附动力 学性能好.由图1可见,本文制备的新型离子交 换纤维对砷酸根离子的吸附速度相当快,在处 理时间为5min时,砷酸根离子的吸附百分率可 达到98%以上,经过10min的处理后,溶液中 的砷酸根离子浓度低于测定仪器检出限.这种 较快的吸附速度,是颗粒状吸附剂如硅胶负载 镧<sup>[10]</sup>和碱性稀土盐类<sup>[11]</sup>所不能比拟的,这些 吸附剂对砷的吸附通常须要几小时才能达到平 衡.

将吸附动力学数据按照 Lagergren 二级速 度方程式进行拟合,可以求得砷酸根离子在纤 维吸附剂上的吸附速度常数. Lagergren 二级速 度方程式可表示如下:

$$dQ_{t}/dt = k (Q_{e} - Q_{t})^{2}$$
 (1)

89

式中,  $Q_e$ 和  $Q_t$ 分别是吸附达到平衡和吸附 t时间时的吸附容量(mmol/g 干纤维), k为吸附速度常数  $\left[g/(mmol \cdot min)\right]$ . 将(1)式两边积分得到:

$$1/(Q_e - Q_t) = 1/Q_e + kt$$
 (2)  
将(2)式整理得到:

$$t/Q_{\rm t} = 1/kQ_{\rm e}^2 + t/Q_{\rm e}$$
 (3)

通过  $t/Q_t$  对 t 作图,得到一直线(见图 2),由 此看出,Lagergren 二级速度方程能很好地描述 砷酸根离子在纤维吸附剂上的吸附动力学数 据.由直线的截距可求得吸附速度常数 k 为 0.92,其速度方程式为:



#### 图1 离子交换纤维对砷酸根离子的吸附速度曲线





#### 2.2 吸附等温线

图 3 给出了砷酸根离子在纤维吸附剂上的 吸附容量与溶液平衡浓度的关系曲线. 在较低 的浓度下,随着砷酸根离子平衡浓度的增加,其 吸附容量迅速增加,随着平衡浓度的增大,吸附 容量的增加变得缓慢,在研究的浓度范围内,始 终未达到饱和状态. 将试验数据按 Freundlich 型吸附等温方程进行回归分析,得到回归方程 为:

 $\lg Q_{\rm e} = 0.3693 \lg c_{\rm e} + 1.062$  (r = 0.9687)





for As( ) ion

# 2.3 吸附随溶液 pH 值的变化趋势

溶液 pH 值是影响吸附的最关键因素之一 (见图 1),它主要通过 2 个途经对吸附产生影 响.一方面,pH 值影响吸附剂本身的酸碱特性, 从而导致其化学结构变化;另一方面,溶液酸碱 性改变,使得溶液中溶质分子的形态发生变化, 这 2 种变化最终导致溶质在吸附剂上吸附特性 的改变.

由图 4 可见,当溶液 pH 值较低时,离子交换纤维对砷酸根离子的吸附较小,这是由于在较高的酸度下,砷酸根离子主要以 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 形式存在,这种中性分子形态与纤维吸附剂的交换位点很难发生离子交换反应.随着 pH 值 增加,溶液中 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 形态占优势,表现在纤维对砷酸根离子的吸附增大.当 pH =  $3.5 \sim 7.0$  时,纤维对砷酸根离子的吸附达

到最大值,并且保持恒定.当pH>7时,溶液中 氢氧根离子浓度逐渐增加,OH<sup>-</sup>离子有可能与 砷酸根离子竞争表面交换位,使得砷酸根离子 的吸附百分率逐渐下降.所以,去除砷酸根离子 的适宜pH值为3.5~7.0.

2.4 合成水样中砷酸根离子的去除

为了缩短实验周期,本文采用柱吸附法对 含 38mg/L 砷的合成水样进行了处理,结果如 图 5 所示.由图 5 可见,在合成水样通过纤维吸 附柱 10h 之前,流出液中砷的浓度低于 0.5mg/ L,之后,砷的浓度逐渐增加,在 17h 时,砷的浓 度达到 34mg/L,此时纤维吸附柱已达到饱和, 经过计算,此纤维吸附柱对砷的动态饱和吸附 容量为 96.0mg/g 干纤维.由此可见,本文制备 的离子交换纤维对砷酸根离子具有较大的吸附 容量,足以用于水中砷离子的去除.







Fig. 5 Breakthrough curve of As ( ) ion on fiber column

#### 2.5 纤维吸附柱的洗脱

新型吸附材料能否被应用,不仅取决于吸 附容量的大小,而且它的脱附特性也是一个很 重要的考虑因素.图 6 是在洗脱速度为 1mL/ min 时,0.5mol/L NaOH为洗脱剂的脱附曲线. 随着洗脱剂的流出,洗脱液中砷的浓度不断增 加,在洗脱液体积为 15mL 时,洗脱下来的砷浓 度达到最高,仅用 30mL 的稀 NaOH 溶液即可 将吸附在纤维上的砷酸根离子定量洗脱,并且 脱附曲线没有出现脱尾现象.这表明砷酸根离 子从纤维柱上的洗脱是快速、容易的.



图 6 砷酸根离子的洗脱曲线



# 3 结论

新型离子交换纤维对砷酸根离子具有较高的吸附容量和较好的吸附动力学特性,并且其脱附条件简单、快速、易操作,可望成为去除水中砷酸根离子的高效吸附材料.

#### 参考文献:

1 Sorg TJ. Removal of arsenic from drinking water by conven-

tional treatment methods. Procs. Water Qual. Technol. Conf., 1993, (PT.2): 1991.

- 2 Chen S L , Dzeng S R , Yang M H , Chiu K H , Shieh G M , Wai C M. Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. Environ. Sci. Technol. , 1994 , 28: 877.
- 3 Mcneill L S, Edwards M. Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. J. Amer. Wat. Works Ass., 1997, 89: 75.
- 4 Tokunaga S, Yokoyama S, Wasay S A, Removal of arsenic
  ( ) and arsenic ( ) ions from aqueous solutions with lanthanum( ) salt and comparison with aluminum( ), calcium ( ), and iron( ) salts. Water Environ. Res., 1999, 71(3): 299 ~ 306.
- 5 Rosenblum E, Clifford D. The equilibrium arsenic capacity of activated alumina. Final report, U. S. EPA. Coop. Agreement No. CR-807939-02.
- Tokunaga S, Wasay S A, Park S W. Removal of arsenic
  ( ) ion from solutions by lanthanum compounds. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(7): 71 ~ 78.
- 7 Kartinen E O Jr, Martin C J. An overview of arsenic removal processes. Desalination, 1995, 103: 79.
- 8 Ljubinka V R. The sorption of arsenic onto activated carbon imprenated with metallic silver and copper. Sep. Sci. Technol., 1992, 27 (11): 1423 ~ 1433.
- 9 Hsia T H, Lo S L, Lin C F. As (V) adsorption on amorphous iron oxide: triple layer modeling. Chemsphere, 1992, 25(12): 1825 ~ 1837.
- 10 Wasay SA, Haron Md J, Tokunaga S. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanunrimpregnated silica gel. Water Environment Research, 1996, 68 (3): 295 ~ 300.
- 11 Wasay SA, Haron Md J, Uchiumi A, Tokunaga S. Removal of arsenate and arsenite ions from aqeous solution by basic yttrium carbonate. Water Research, 1996, 30 (5): 1143 ~ 1148.

5 期