负载铁锰氧化物的活性炭除砷酸盐的性能研究

刘振中[1,2],邓慧萍[1]

(1. 同济大学 教育部长江水环境重点实验室,上海 200092,liuzz79@126.com;2. 南昌大学 建筑工程学院,南昌 330031)

摘 要: 为了提高活性炭对水中的砷酸盐的去除能力,采用共沉淀法制备了2种负载铁锰氧化物的改性活性炭(FM-GAC-1,FM-GAC-2).测定了2种改性活性炭表面的零点电荷、酸碱官能团以及金属溶出量.研究2种改性活性炭去除五价砷的吸附等温线和反应动力学,考察pH值、水中共存离子对其去除五价砷的影响.结果表明,FM-GAC-1和FM-GAC-2表面的零点电荷分别为6.7、6.0;酸性官能团的含量分别为2 mmol·g^{-1}、1.667 mmol·g^{-1},碱性官能团的含量分别为1.3 mmol·g^{-1}、2.06 mmol·g^{-1};pH值在近中性时金属溶出率最低.在25 ℃时,FM-GAC-1和FM-GAC-2对五价砷的吸附容量分别为28.87 mg·g^{-1}和30.32 mg·g^{-1},随着温度的升高,吸附容量略有下降.吸附速率采用拟二级反应动力学拟合效果最好,化学反应步骤是改性活性炭除砷的限速步骤.pH值偏酸性有利于吸附的进行,水体中SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}对两者吸附砷酸盐有显著影响.

关键词: 砷酸盐;活性炭;吸附

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)08-1317-06

Arsenate removal performance on GAC impregnated with Fe-Mn oxide

LIU Zhen-zhong[1,2], DENG Hui-ping[1]

(1. Key Laboratory of Yangtze River Aquatic Environment of Ministry of Education; Tongji University; Shanghai 200092; China, liuzz79@126.com; 2. School of Architecture Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: In order to improve arsenate removal capacity on activated carbon, two kinds of granular activated carbon (GAC) impregnated with Fe-Mn oxide, FM-GAC-1 and FM-GAC-2 were prepared with coprecipitation method. The pH of zero point charge (pH_{zpc}), acidity and basic function groups and the dissolved metal amount of the both modified GAC were measured. Experiments were performed to investigate arsenate adsorption isotherm, reaction kinetics and different solution conditions, such as pH and co-existing anions. The results showed that pH_{zpc} were 6.7 and 6.0, the acidity function groups were 2 mmol·g^{-1} and 1.667 mmol·g^{-1}, and the basic function groups were 1.3 mmol·g^{-1} and 2.06 mmol·g^{-1} respectively. When pH was near neutral, the dissolved metal amount was the minimum. Adsorption capacity of FM-GAC-1 and FM-GAC-2 were 28.87 mg·g^{-1} and 30.32 mg·g^{-1} at 25 ℃, respectively. Adsorption capacity decreased with temperature increasing. The adsorption kinetics could be predicted well by applying pseudo-second order rate equation and the chemical reaction process was the limited velocity reaction for both modified GAC. Removal was favored at lower pH. SiO_3^{2-} and PO_4^{3-} had negative influence on FM-GAC-1 and FM-GAC-2.

Key words: arsenate; activated carbon; adsorption

砷对人体健康有极大的威胁,是一种原生质毒物,具有广泛的生物效应,已被美国疾病控制中心和国际癌症研究机构确定为第一类致癌物质.长期饮用高砷水,会引起黑脚病、神经痛、血管损伤以及末梢神经炎[1].根据流行病学研究结果,

收稿日期:2008-11-20.
基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项资助(2008ZX07425-007).
作者简介:刘振中(1979—),女,博士研究生;
邓慧萍(1964—),女,教授,博士生导师.

许多国家已经更改了饮用水水质标准，WHO、日本、德国、美国和中国已将砷的饮用水卫生标准值由 50 μg · L^{-1} 降低至 10 μg · L^{-1} [1].

锰氧化物及铁氧化物对多种无机离子及有机物有较强的吸附能力. 其中对砷的吸附有大量研究报告 [2-4]. 活性炭作为一种具有显著吸附性能，巨大比表面积，发达的孔隙结构和稳定化学性质的吸附材料广泛应用在给水处理技术中. 直接采用活性炭吸附除砷，其效果并不显著 [5-6]. 本研究将铁锰氧化物负载到活性炭表面，结合两者的优点，研究其对水体中五价砷的去除性能.

1　实　验

1.1　材料

所采用的药剂均是分析纯，As(V) 储备液由 $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ 配置，实验用水为去离子水. 活性炭购自上海活性炭有限公司. 活性炭在使用前，采用 1 mol · L^{-1} 的 HNO_3 溶液进行预处理，之后用去离子水冲洗烘干备用.

1.2　方法

1.2.1　改性活性炭的制备

分别以 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、$KMnO_4$ 溶液以及 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液为改性剂，制备改性活性炭 FM - GAC - 1 和 FM - GAC - 2 [7-8].

1.2.2　FM - GAC 表面性质的测定

1) FM - GAC 的零点电荷. 在一系列 100 mL 具塞玻璃瓶中，放入 40 mL 去离子水，用 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液和 0.1 mol · L^{-1} NaOH 溶液调节 pH 值在 2 ~ 10 之间的不同 pH 系列溶液，定容到 50 mL，平衡 2 h，测定 pH 值，记做 pH_i. 已知量的吸附质加入到每个瓶子，然后用 N_2 吹脱 3 ~ 5 min，停止，再经过 72 h 平衡(平衡阶段间歇震荡) ，测上清液 pH 值，记做 pH_f. 做($pH_i - pH_f$) 和 pH_i 的关系图，其中 $pH_i - pH_f = 0$ 即为等电点，表明这个条件下，吸附质不释放任何 H^+ 和 OH^-.

2) 表面酸碱官能团. 2 种改性活性炭表面酸碱官能团的测定方法采用 Boehm 滴定方法 [9]. 活性炭在 105 ℃条件下干燥 24 h，精确称量各种炭 0.100 0 g，分 2 组，放入 100 mL 锥形瓶中，在锥形瓶中分别加入 50 mL 质量浓度为 0.1 mol · L^{-1} NaOH 水溶液(酸性官能团滴定) 和质量浓度为 0.1 mol · L^{-1} HCl 溶液(碱性官能团滴定) ，于 25 ℃下振荡 48 h，同时做仅有 50 mL 质量浓度为 0.1 mol · L^{-1} 的氢氧化钠溶液和盐酸溶液的空白试验，此后，0.45 μm 膜滤取滤液 15 mL，酸性官能团滴定加入几滴甲基橙指示剂，用 0.1 mol · L^{-1} 的盐酸溶液返滴定，碱性官能团滴定加入几滴酚酞指示剂，用 0.1 mol · L^{-1} 的氢氧化钠溶液反滴定. 根据滴加酸碱的量计算出表面酸性(碱性) 官能团含量.

3) 金属逸出量的测定. 由于负载金属氧化物的吸附材料，在一定的 pH 值条件下，容易发生金属逸出现象，从而将水中引进新的污染物质. 本研究通过调节不同的 pH 值，在室温下震荡吸附材料，测定溶液中的金属含量，从而分析其金属逸出规律.

1.2.3　静态吸附试验

分别研究 2 种吸附剂吸附 As(V) 的吸附等温线、吸附动力学及影响因子. 在 250 mL 规格的三角瓶中加入去离子水配制的含 As(V) 溶液 100 mL，As(V) 溶液的初始质量浓度根据需要配置. 分别加入一定量的吸附剂. 用 1 mol · L^{-1} HCl 溶液和1 mol · L^{-1} NaOH 溶液调节 pH 值，将三角瓶放入恒温摇床中振荡，转速为 180 r · min^{-1}，一定时间后取其上清液，经过0.45 μm的微孔滤膜过滤，采用氢化物发生 - 原子荧光光谱仪(北京科创海光有限公司 AFS - 230E) 测定水中砷的质量浓度.

2　结果与讨论

2.1　FM - GAC 的零点电荷 [8]

对于 2 种吸附材料其表面的零点电荷的测得值见图 1.

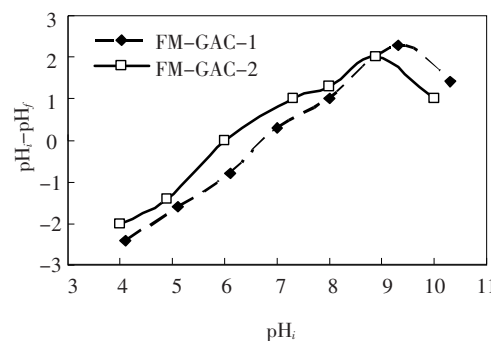

图 1　FM - GAC 零点电荷的测定曲线

由图 1 可见，FM - GAC - 1 与 FM - GAC - 2 的零点电荷分别约为 6.7 和 6. 即 FM - GAC - 1 表面的零点电荷略高于 FM - GAC - 2. 当溶液中的 pH 值分别小于 6.7 和 6 时，2 种材料表面主要带正电荷，易于吸附水中的阴离子; 而当溶液中的 pH 值分别大于 6.7 和 6 时，则 2 种材料表面主要带负电荷，易于吸附水中的阳离子.

2.2　表面酸碱官能团

2 种活性炭表面酸碱官能团的测定结果见表

1. 可见，FM－GAC－1 表面的酸性官能团要多于 FM－GAC－2 表面的酸性官能团，而其碱性官能团却少于后者. 白树林等[0]认为活性炭表面含有较多的酸性基团，可以获得较高的阳离子交换容量，对阳离子有较高的吸附交换能力. 同时，活性炭表面含有较多的碱性基团，可获得较高的阴离子交换容量，对阴离子有较强的吸附交换能力.

表 1　2 种改性活性炭表面酸碱官能团的含量

活性炭种类	酸性官能团含量/(mmol·g^{-1})	碱性官能团含量/(mmol·g^{-1})
FM－GAC－1	2	1.3
FM－GAC－2	1.667	2.06

2.3　吸附材料的金属溶出

图 2 表示的是在不同的 pH 值的条件下铁锰逸出到水中的量. 从图 2 可见，2 种吸附材料在 pH 值较低时，溶出率较高. 当 pH 值接近 6～7 时，其溶出率最低且未超出饮用水标准. 可见，当水中的 pH 值条件在中性及微偏酸性时，可最大程度降低引进新的污染物质的可能性.

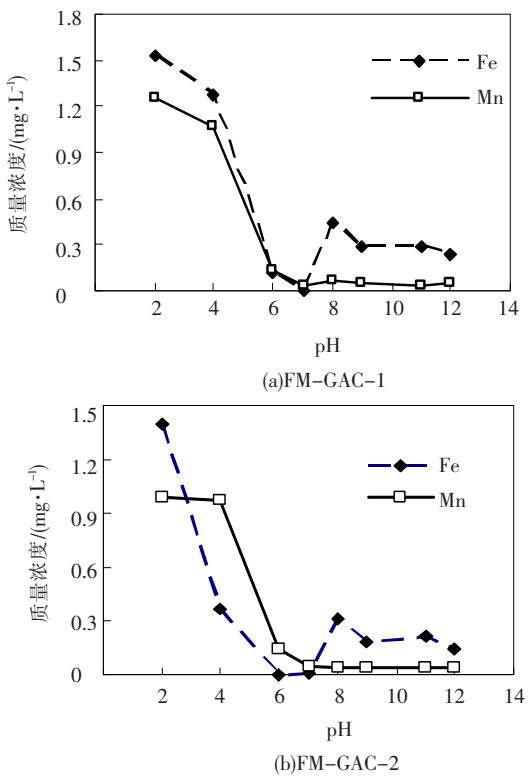

图 2　pH 对 FM－GAC 中 Fe、Mn 溶出的影响

2.4　吸附等温线

吸附过程达到平衡时，溶液中的平衡质量浓度 c_e 与固体表面上吸附量 q_e 的关系在恒定温度下可以用吸附等温线来表达. 吸附等温线能反映不同平衡质量浓度下吸附剂的吸附容量，且通过模型拟合能得到吸附剂对污染物的最大吸附容量. 通常用来描述吸附过程的吸附等温线包括：Langmuir 方程和 Freundlich 方程.

Langmuir 方程线性化形式为：

$$1/q_e = 1/(bq_0c_e) + 1/q_0. \quad (1)$$

Freundlich 方程线性化形式为：

$$\log q_e = \log k + 1/n \cdot \log c_e. \quad (2)$$

式中：q_e 为平衡时吸附量，mg·g^{-1}；c_e 为平衡后溶液中吸附质的质量浓度，mg·L^{-1}；q_0 为 Langmuir 吸附等温线的最大吸附容量，mg·g^{-1}；k，b，n 分别为相应模型中的常数.

分别采用 Langmuir、Freundlich 模型来拟合各吸附剂吸附 As(V) 的试验数据，吸附等温线模型曲线见图 3；各模型曲线方程的参数及相关系数见表 2.

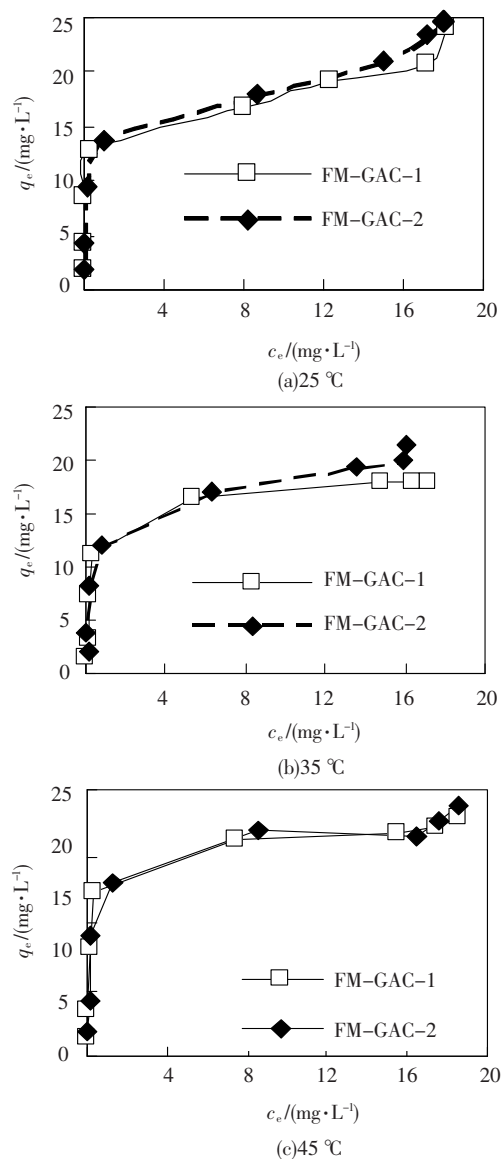

图 3　FM－GAC 吸附 As(V) 的吸附等温线

图 3 及表 2 可以看出，FM－GAC－2 除 As(V) 的效果要好于 FM－GAC－1. 从 2 种模型的相关系数上看，Freundlich 模型好于 Langmuir

模型. 从 Langmuir 模型可以看出,FM - GAC - 1吸附材料在 25 ℃时的吸附容量为28.87 mg · g^{-1}, FM - GAC - 2 的吸附容量为 30.32 mg · g^{-1}. FM - GAC - 2比 FM - GAC - 1 对 As(V) 的吸附容量稍高. 可能是因为在FM - GAC - 2表面形成的碱性基团明显多于酸性基团. 同时,随着温度的升高,两者的吸附容量均有所下降,但下降的趋势不大,表明温度对 2 种活性炭吸附五价砷有所影响,但影响不大.

表 2 Freundlich 模型和 Langmuir 模型常数

活性炭种类	温度/℃	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		$1/n$	k /(mg · g^{-1})	R^2	q_0 /(mg · g^{-1})	b /(L · mg^{-1})	R^2
FM - GAC - 1	25	0.32	9.50	0.92	28.87	1.12	0.887
	35	0.34	8.93	0.85	25.19	1.29	0.766
	45	0.30	8.33	0.80	24.51	1.45	0.911
FM - GAC - 2	25	0.28	8.69	0.77	30.32	1.08	0.76
	35	0.31	8.47	0.70	27.62	1.32	0.68
	45	0.28	8.53	0.66	27.10	1.48	0.65

2.5 吸附动力学

吸附动力学描述随着时间的延长而达到平衡的过程中反应所经历的途径,吸附动力学很大程度上依赖于吸附剂材料的物理化学性质,因此,通过动力学的研究不仅可以预测吸附质的迁移规律及吸附质与吸附剂之间的动态相互作用,而且从动力学数据中可以更好的理解吸附机理 [1].

固体在溶液中的吸附过程可以分为这样三个步骤: 外部扩散,内部扩散,化学反应. 实验的接触时间可用来研究吸附过程的限速控制步骤. 由于在本实验吸附过程中,吸附材料经摇床快速地摇动使得吸附质与吸附剂间充分接触,因此假设其吸附质从液相扩散到颗粒外表面不是限速反应步骤. 另一假设是限速反应为化学反应阶段或内部扩散阶段. 化学反应控制模型是在化学反应步骤为速度决定步骤的基础上而建立起来的模型. 目前应用较多的是拟一级动力学模型,拟二级动力学模型. 拟一级反应动力学模型是应用最广的动力学方程. 其表达式为

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1' t}{2.303}. \tag{3}$$

拟二级反应动力学模型形式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2' q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \tag{4}$$

内部扩散模型则采用 Webber 等人 [2] 提出的模型:

$$q_t = K_{id} t^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

式中: q_e为平衡时吸附量,mg · g^{-1}; q_t 为 t 时刻吸附量, mg · g^{-1}; k_1'为拟一级方程的吸附速率常数,min^{-1}; k_2'为拟二级方程的吸附速率常数,g · (mg · min) $^{-1}$; K_{id}为内部扩散系数,mg · (g · min) $^{-1}$; t 为吸附时间,min.

图 4 是在溶液初始质量浓度为 1 mg · L^{-1}, 吸附剂量为 100 mg,初始 pH 值为 6 的条件下测定的. 由图 4 可见,内部扩散动力学模型拟合其吸附过程效果不如化学反应动力学模型. 其中,采用化学反应模型中的拟二级动力学模型来拟合效果最好($R_1^2 = 1$, $R_2^2 = 0.99$) . 因此,认为化学反应为其反应步骤的控制步骤. 即铁锰形成的氧化物与砷产生的络合反应为其反应步骤的控制反应. 因此,吸附过程的主要控制因素取决于 As(V) 与铁、锰氧化物发生络合反应的快慢.

2.6 pH 值的影响

pH 影响曲线见图 5. 由实验结果可以看出, FM - GAC - 1 与 FM - GAC - 2 在 pH 值分别小于 6.7 及 6 时,除 As(V) 的效果均较稳定,而当 pH 值大于该数值时,其对 As(V) 的去除率有所下降,这主要是与两者的零点电荷有关. 其中, FM - GAC - 2除 As(V) 效果受 pH 值的影响要大于FM - GAC - 1. 且两者除 As(V) 的能力均在偏酸性范围内较好. 而当 pH 值升高则吸附 As(V) 的能力大幅下降. 这可能是因为在较高的 pH 值范围内,吸附剂表面主要带负电荷,从而不利于吸附水体中的砷酸根离子. 结合金属溶出实验,采用近中性偏酸性的 pH 值有助于吸附水中的砷酸根离子,同时又不至于引入新的金属杂质.

2.7 阴离子的影响

水体中尤其是地下水中常伴有各种阴离子和天然有机腐殖酸. 本研究考察了水体中常见的阴离子 SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, SiO_3^{2-}, F^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} 和腐殖酸对活性炭吸附 As(V) 的影响. 图 6 表明了 3 种不同质量浓度(2、20、200 mg · L^{-1}) 的离

子对 FM－GAC－1 和 FM－GAC－2 吸附 As(Ⅴ) 时的影响，As(Ⅴ) 初始质量浓度均为 1 mg·L^{-1}. 即 3 种离子质量浓度分别是 As(Ⅴ) 的 2 倍、20 倍、200 倍的条件下对其吸附的影响. 很明显，SiO_3^{2-}、PO_4^{3-} 对 FM－GAC－1 和 FM－GAC－2 吸附 As(Ⅴ) 有较强的抑制作用，同时，在阴离子质量浓度为水中 As(Ⅴ) 质量浓度的 200 倍的条件下，其对改性活性炭吸附 As(Ⅴ) 的性能的影响增强.

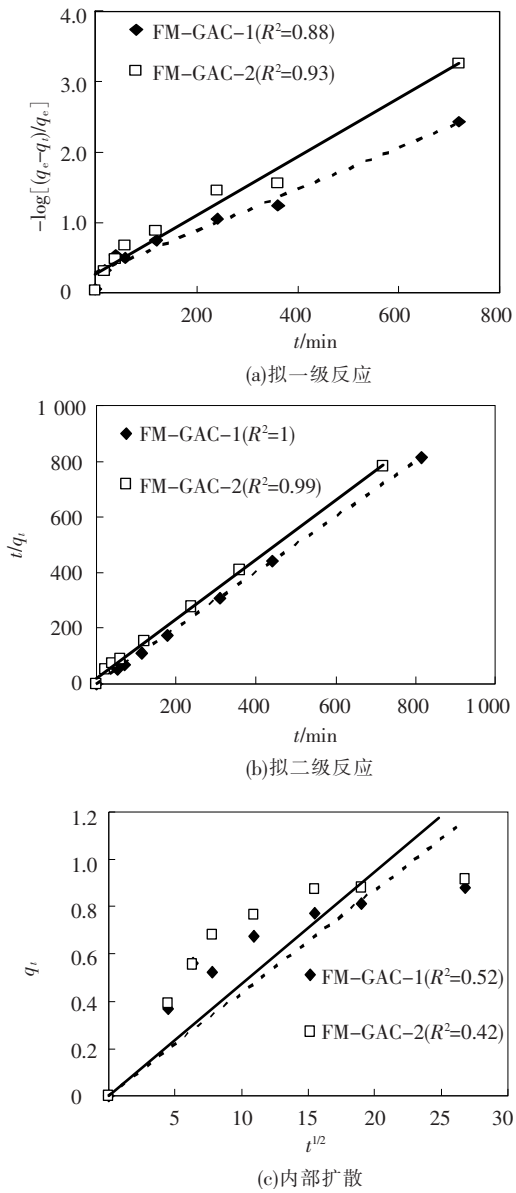

图 4　As(Ⅴ) 在 FM－GAC 上的吸附动力学

2.8　吸附机理

从以上研究可以看出，铁锰氧化物与活性炭的复合材料有较强的吸附除 As(Ⅴ) 的能力. 铁锰氧化物在水溶液中由于表面羟基化作用使表面具有较大的活性，在一定介质条件下表面发生离子化或电离化，从而导致可变电荷的出现. 砷酸 H_3AsO_4 的 $pKa_1 = 2.24$，$pKa_2 = 6.76$，$pKa_3 = 11.60$. 当 $2.24 < pH < 6.76$ 时，溶液中 As(Ⅴ) 的主要形态为 $H_2AsO_4^-$. 而负载铁锰氧化物的活性炭表面的零点电荷分别是 6 和 6.7，因此 pH 小于吸附材料表面的零点电荷时，吸附材料表面带有正电荷，此时有利于吸附水中的阴离子砷. 两者主要是通过静电作用吸附砷. 同时，在碱性条件下对As(Ⅴ) 的吸附仍然存在，主要是通过配位络合吸附作用 [3－14]. 由此可推测，FM－GAC 对砷的吸附应是静电吸附与配位络合吸附共同作用的结果. 其中，FM－GAC－2 吸附 As(Ⅴ) 的能力大于 FM－GAC－1，这主要受两者表面的酸碱基团所影响，表面带有较多的碱性基团的 FM－GAC－2 较 FM－GAC－1 更易吸附水中的砷酸根离子.

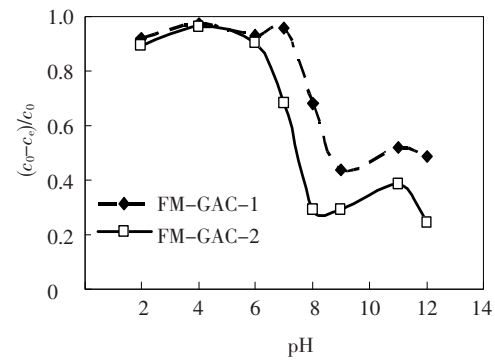

图 5　pH 对 FM－GAC 吸附 As(Ⅴ) 的影响

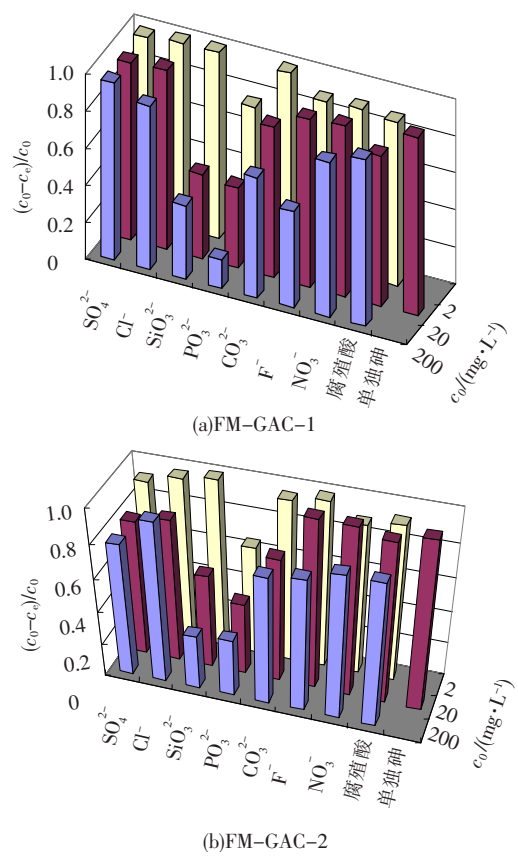

图 6　不同质量浓度的各种阴离子对 FM－GAC 吸附 As(Ⅴ) 时影响

3 结 论

1) 利用制备的 2 种负载铁锰金属氧化物的改性活性炭(FM - GAC - 1、FM - GAC - 2) ,吸附去除水中的 As(V) . 发现,在 25 ℃时,2 种吸附材料对 As(V) 的吸附容量分别为 28. 87 mg · g^{-1}、30. 32 mg · g^{-1}.

2) pH 值在中性偏酸性时其吸附效果较好,且此时金属溶出率最低. 随着 pH 值增大,2 种材料对 As(V) 的吸附均出现明显下降.

3) 通过对吸附动力学的研究发现,化学反应阶段为其速度的限速反应,且其中采用拟二级反应模型拟合最好. 水体中的共存阴离子在其质量浓度与砷相差不大时,对除砷过程影响较小. 而当其质量浓度增加时, SiO_3^{2-}、PO_4^{3-} 对 FM - GAC - 1和FM - GAC - 2吸附 As(V) 有明显抑制作用.

参考文献:

[1] REMEMBRRANCE L N. Arsenic removal from drinking water [D]. Idaho: University of Idaho, 2003.

[2] LIU Z Z, DENG H P, ZHAN J. Arsenic in drinking water and its removal [J]. China Journal of Population Resources and Environment, 2007,5(3) : 23 - 30.

[3] ZHANG F S, ITOH H. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system [J]. Chemosphere, 2005,60(3) : 319 - 325.

[4] LAKSHMIPATHIRAJ P, NARASIMHAN B R, PRABHAKAR S, *et al*. Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 304(2) : 317 - 322.

[5] DAUS B, WENNRICH R, WEISS H. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study [J]. Wat Res, 2004,38(12) : 2948 - 2954.

[6] YANG L. Removal of as(V) by chemically granular activated carbon [C] //AlChE Annual Meeting and Fall Showcase Conference Proceedings. New York: American Institute of Chemical Engineers, 2005.

[7] 刘振中,邓慧萍. 应用正交设计与 BP 网络优化制备改性活性炭 [J]. 同济大学学报: 自然科学版,2010, 38(5) : 704 - 709.

[8] 刘振中,邓慧萍,詹健,等. 改性活性炭除亚砷酸盐的性能研究 [J]. 环境科学,2009,30(3) : 780 - 785.

[9] 立本英机,安部郁夫. 活性炭的应用技术: 其维持管理及存在问题 [M]. 南京: 东南大学出版社,2002.

[10] 白树林,赵桂英,付希贤. 改性活性炭对水溶液中 Cr(Ⅲ) 吸附的研究 [J]. 化学研究与应用,2001,13 (6) : 670 - 672.

[11] 马红梅. 微污染饮用水源中砷及几种重金属离子的分离过程研究 [D]. 上海: 同济大学,2007.

[12] WEBER W J, MORRIS J C. Advances in water pollution research: removal of biologically-resistant pollutions from waste waters by adsorption [C] //Proceedings of the International Conference on Water Pollution Symposium. Oxford: Pergamon Press, 1996,231 - 266.

[13] 马红梅,朱志良,张荣华,等. β-FeO(OH) 对水中砷的吸附作用 [J]. 同济大学学报,2007,35(12) : 1656 - 1660.

[14] 王强,卜锦春,魏世强,等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征 [J]. 环境科学学报, 2008,28 (8) : 1612 - 1617.

(编辑 魏希柱)