

离子交换纤维除 As()性能研究

刘振中^{1,2}, 邓慧萍², 韩 瑛¹, 李 越³

(1. 南昌大学建筑工程学院, 江西南昌 330031; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092;
3. 珠江水利科学研究院, 广东广州 510611)

[摘要] 研究比较了几种吸附材料的除 As()性能, 结果发现, 颗粒活性炭的除 As()效果较差, 活性氧化铝对 As()有一定的去除效果, 离子交换纤维(IEF)除 As()的效果最好。作者着重研究了 IEF 除 As()的吸附等温线和反应动力学, 考察了 pH、共存阴离子对 IEF 除 As()的影响。研究发现, Freundlich 吸附等温线模型要好于 Langmuir 模型。吸附速率符合拟一级反应动力学。IEF 的除 As()潜力较大, 在 As()初始质量浓度为 25 mg/L 时, 其吸附 As()的能力达 285 mg/g。pH 偏酸性有利于吸附的进行。但共存离子的存在影响砷的吸附, 通过负载铁到 IEF 上, 可有效地解决这一问题, 且总的吸附 As()的能力有一定的提高。

[关键词] 吸附; 除砷; 离子交换纤维; 反应动力学

[中图分类号] X703 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2009)08-0062-05

Research on As() removal performance of ion exchange fiber

Liu Zhenzhong^{1,2}, Deng Huiping², Han Ying¹, Li Yue³

(1. School of Architecture Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Pear River Water Resource Scientific Research Institute, Guangzhou 510611, China)

Abstract: The As() removal performances of several kinds of adsorbents have been studied. The results show that the As() removal efficiency of granular activated carbon is rather low, activated aluminium oxide has some As() removal efficiency, and the As() removal efficiency of ion exchange fiber is the best. The adsorption isotherm and reaction kinetics of As() removal on IEF are mainly studied. At the same time, the effect of pH and co-exist anions on the As() removal are investigated. It is found that the Freundlich adsorption isotherm model is better than Langmuir model. The adsorption velocity accords with pseudo-first order reaction kinetics. IEF has some potential to remove As(). When the initial mass concentration of As() is 25 mg/L, its adsorption capacity is 285 mg/g. The adsorption was favored with lower pH. But the presence of co-exist anions can influence as adsorption. The problem can be solved effectively by loading iron oxide on IEF and the total adsorption capacity of As() can be improved.

Key words: adsorption; arsenic removal; ion exchange fiber; reaction kinetics

我国有很多地方的地下水都遭受到不同程度的砷污染。长期饮用高砷水, 会引起黑脚病、神经痛、血管损伤, 以及末梢神经炎甚至致癌^[1]。为此, 2007 年 7 月 1 日起实施的《生活饮用水卫生标准》将砷的控制指标由原来的 50 $\mu\text{g/L}$ 降低至 10 $\mu\text{g/L}$ 。饮用水标准的提高给饮用水除砷技术带来新的挑战^[2]。

除砷的方法很多^[3-4], 其中离子交换和吸附法是研究较多的一种方法, 常用的吸附剂有活性氧化铝、活性炭以及离子交换树脂^[5-7]。离子交换纤维(IEF)是一种新型的纤维状的表面吸附和分离材料, 由许多粗细均匀的单丝构成, 单丝直径范围为 20~300 μm 。和传统的离子交换树脂相比, 离子交换纤维则具有

[基金项目] 南昌大学基金项目(Z03995)

化学稳定性高,传质距离短,吸附和解析速率快,净化彻底(净化度可达 10^{-9} 级),洗脱和再生能力强,能耗低,流体阻力小等诸多优点^[8]。但 IEF 最大的不足之处是价格偏高。相信随着 IEF 产业的发展,其价格也会相应降低,应用到水处理中将会日益广泛。

笔者研究对比了颗粒活性炭(GAC)、活性氧化铝(AA)、IEF 吸附材料的除砷性能,并着重研究了 IEF 的除砷性能。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

所用的药剂均是分析纯;As()储备液由 $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配置;实验用水为去离子水。

活性炭采用上海活性炭厂生产的煤质颗粒炭(GAC-M, 12×40 目)、椰壳炭(GAC-Y, 20×40 目),分别用 1 mol/L 的 HNO_3 浸泡 2 h,用去离子水清洗至中性,在烘箱中于 120°C 烘干过夜。活性氧化铝为巩义市绿浩滤材厂生产,粒径为 1~2 mm。弱碱性阴离子交换纤维(WAIEF)购自北京爱克斯有限公司。IEF 在使用前,用 0.5 mol/L HCl 进行预处理,并用 0.5 mol/L NaOH 进行转型处理,之后用去离子水冲洗直至 pH 为中性,用烘箱低温烘干备用。

AFS-230E 原子荧光光谱仪,北京科创海光有限公司。

1.2 分析方法

用氢化物发生-原子荧光光谱仪测定砷。

1.3 序批式吸附实验

1.3.1 吸附能力比较实验

在 250 mL 的三角瓶中加入去离子水配制含 As()溶液 100 mL,As()初始质量浓度为 0.2 mg/L。分别加入一定量的吸附剂。将三角瓶放入恒温摇床中(25°C , 150 r/min),一定时间后取其上清液,经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,测定 As()的浓度。

1.3.2 吸附等温线实验

As()初始质量浓度为 25 mg/L,分别加入一定量的吸附剂。用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 调节 pH 为 6,将三角瓶放入恒温摇床中(25°C , 150 r/min),24 h 后取其上清液,经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,测定 As()的浓度。

1.3.3 吸附动力学实验

取一定量的 IEF 与 AA 分别加入到盛有质量浓度为 0.1、1 mg/L As()溶液的三角瓶中,溶液的初始 pH 为 6,恒温(25 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 震荡,每隔一定时间取

样测定 As()的浓度。

1.3.4 pH 对 IEF 除砷性能的影响

将 1 mg 的 IEF 投加到盛有 100 mL 质量浓度为 0.1 mg/L 的 As()溶液的三角瓶中,用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 至 3~11,在(25 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 恒温震荡数小时,测定溶液 As()的浓度。

1.3.5 共存阴离子对除砷的影响

天然水体中常见阴离子有 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、 NO_3^- 。为考察这些阴离子对 IEF 除砷性能的影响,在三角瓶中分别配制 As()的初始质量浓度为 0.1 mg/L、200 倍砷浓度的各离子溶液 100 mL。投加 3 mg IEF 放入摇床中,于 25°C 、150 r/min 下搅拌,过夜,测 As()的浓度。

1.3.6 IEF 负载铁的实验研究

取酸碱预处理后的 IEF 0.2~0.3 g,用 0.02 mol/L 的 FeCl_3 溶液浸泡,磁力搅拌 4 h,用 NaOH 调 pH 约为 5~6。然后在 46°C 烘干过夜,记 Fe-IEF。其他实验条件同 1.3.5。

2 结果与讨论

2.1 几种吸附剂吸附能力的比较

配制若干份 100 mL As()初始质量浓度为 0.2 mg/L 的溶液,分别投加一定量的不同吸附剂,放入摇床中,于 25°C 、150 r/min 下进行吸附试验,结果见表 1。

表 1 几种吸附材料除砷性能的比较

| 吸附剂 | 投加质量/mg | As()/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | As()去除率/% |
|-------|---------|--|------------|
| GAC-M | 20 | 168 | 16 |
| GAC-Y | 20 | 172 | 14 |
| IEF-1 | 5 | 25 | 87.5 |
| IEF-2 | 5 | 2.2 | 98.9 |
| AA | 20 | 36 | 82 |

由表 1 可见,GAC 去除砷的效果较差,这与已有文献[5]结论一致。AA 对 As()有较好的去除能力。而 IEF 在相对较小投加量的条件下,对 As()的去除效果最好。其中 IEF-1 效果不如 IEF-2,IEF-1 仅经过去离子水清洗,低温烘干备用。IEF-2 经过 0.5 mol/L HCl 进行预处理,并用 0.5 mol/L NaOH 进行转型处理后,烘干备用。因此,后续研究所用的 IEF 均经过酸碱处理,且着重研究吸附材料对 As()的去除。

2.2 吸附等温线

通常用来描述吸附等温线的模型有 Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型。

Langmuir 吸附等温线模型见式(1):

$$q_e = x/m = q_0 \cdot bc_e / (1 + bc_e) \quad (1)$$

式中: q_e ——平衡时吸附容量,mg/g;

c_e ——平衡后溶质的质量浓度, mg/L;
 q_0 ——最大吸附容量, mg/g;
 x ——被吸附溶质的质量, mg;
 m ——吸附剂的质量, g;
 b ——模型中的常数, L/mg。

Freundlich 吸附等温线模型见式(2):

$$q_e = x/m = k c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: k, n ——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, 吸附等温线见图 1。

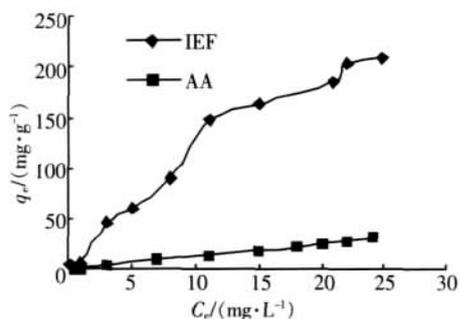


图 1 IEF 与 AA 的吸附等温线

Freundlich 模型和 Langmuir 模型常数见表 2。

表 2 Freundlich 模型和 Langmuir 模型常数

| 吸附剂 | Freundlich | | | Langmuir | | |
|-----|------------|-------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------|
| | 1/n | k/(mg·g ⁻¹) | R ² | q _d /(mg·g ⁻¹) | b/(L·mg ⁻¹) | R ² |
| IEF | 0.867 2 | 7.813 2 | 0.976 8 | 285.71 | 40.71 | 0.929 2 |
| AA | 0.221 | 0.875 | 0.923 | 34.42 | 0.852 | 0.904 |

由图 1 及表 2 可看出, IEF 的除砷效果要远远好于 AA。总体上看, Freundlich 模型要好于 Langmuir 模型。通过上述方程拟合而得到的 IEF 在 As(V) 初始浓度为 25 mg/L 时, 饱和吸附容量可达 285 mg/g。相对于以往国内外报道的除砷吸附材料, 本研究所用的 IEF 具有优异的除 As(V) 的能力。

2.3 吸附动力学研究

化学反应动力学主要研究化学反应速度的快慢, 以及从实验结果推论化学反应的历程等。目前应用较多的动力学模型有拟一级动力学模型⁽⁹⁾、拟二级动力学模型⁽¹⁰⁾、二级动力学模型⁽¹¹⁾等。

拟一级动力学方程见式(3):

$$\log (q_t - q_e) = \log q_e - k_1 \cdot t / 2.303 \quad (3)$$

式中: k_1 ——拟一级方程吸附速率常数, min⁻¹。

拟二级动力学方程见式(4)、式(5):

$$t/q_t = 1/V_0 + t/q_e \quad (4)$$

$$V_0 = k_2 \cdot q_e^2 \quad (5)$$

式中: k_2 ——拟二级方程吸附速率常数, g/(mg·min);

V_0 ——初始吸附速率, mg/(g·min)。

二级动力学方程见式(6):

$$1/(q_t - q_e) = 1/q_e + k_3 \cdot t \quad (6)$$

式中: k_3 ——二级方程吸附速率常数, mg/(g·min)。

IEF 与 AA 对 As(V) 的吸附速率见图 2。

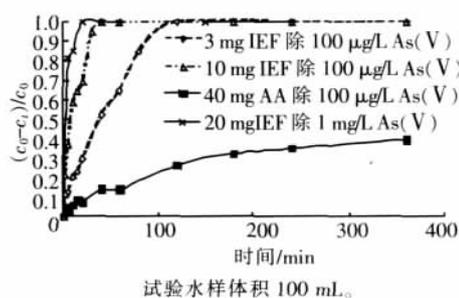


图 2 IEF 与 AA 对 As(V) 的吸附速率

由图 2 可知, 在 IEF 投加质量为 3 mg 时, 不到 2 h, As(V) 可全部去除, 而对于相同 As(V) 浓度的溶液, 投加 40 mg 的 AA 在 6 h 时其 As(V) 去除率仅为 40%, 同时, IEF 的投加质量增大为 10 mg 时, 约 30 min 即可将 As(V) 全部去除。而将 20 mg 的 IEF 投加到 100 mL 的 1 mg/L As(V) 溶液中时, 大约仅需 20 min 即可完全吸附溶液中的 As(V)。可见, 吸附剂投加量越大, 去除速率越快; 吸附质初始浓度越大, 其吸附速率越快。AA 与 IEF 在相同反应条件下的吸附动力学模型的参数见表 3。

表 3 吸附动力学模型的拟合参数

| 吸附剂 | 动力学模型 | 吸附方程 | |
|-----|----------|----------|----------------|
| | | 速率常数 | R ² |
| AA | 拟一级动力学模型 | 0.001 61 | 0.920 6 |
| | 拟二级动力学模型 | 0.086 70 | 0.862 8 |
| IEF | 二级动力学模型 | 0.009 70 | 0.987 8 |
| | 拟一级动力学模型 | 0.020 70 | 0.982 8 |
| | 拟二级动力学模型 | 0.007 70 | 0.975 9 |
| | 二级动力学模型 | 0.017 10 | 0.824 3 |

由表 3 可见, AA 吸附接近二级反应动力学。而 IEF 对砷酸盐的吸附则更接近拟一级反应动力学。

2.4 pH 对 IEF 除砷性能的影响

溶液 pH 是影响吸附的最关键因素之一。它主要通过 2 个途径对吸附产生影响: 一方面, pH 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。

pH 对 IEF 除 As(V) 性能的影响见图 3。

由图 3 可见, 当溶液 pH 较低时, 离子交换纤维对 As(V) 的去除率较小, 这是由于在较高的酸度下, As(V) 主要以 H₃AsO₄ 形式存在, 这种中性分子形态与 IEF 的交换位点很难发生离子交换反应。随着 pH

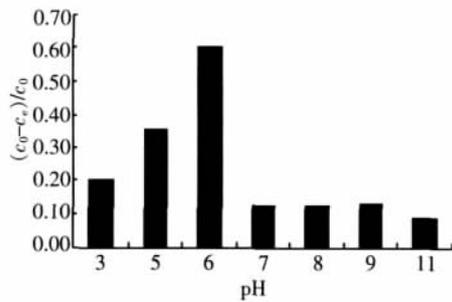


图3 pH对IEF除As(V)性能的影响

增加,溶液中 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 形态占优势,表现在纤维对 As(V) 的去除率增大。当 pH=6 时,纤维对 As(V) 的去除率达最大值。当 pH 继续增大时,溶液中 OH^- 浓度逐渐增加, OH^- 与磷酸根离子竞争纤维表面交换位,使得 IEF 对 As(V) 的吸附能力明显降低。所以,IEF 吸附 As(V) 的最佳 pH 范围为偏酸性。

2.5 共存阴离子对 IEF 除砷性能的影响

考察了天然水体中常见阴离子 (CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、 NO_3^-)对 IEF 除砷性能的影响,结果如图 4 所示。

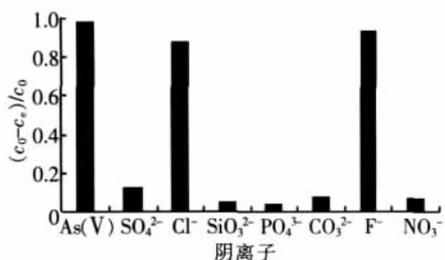


图4 共存阴离子对 IEF 除 As(V)性能的影响

由图 4 可以看出,在未添加其他阴离子时,As(V) 的去除率可以达到 98%, CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 的存在明显抑制了 As(V) 的去除,而 Cl^- 、 F^- 对砷的去除影响不明显。

2.6 Fe-IEF 的除砷性能

IEF 有良好的水力性能,但除砷时受水体中的阴离子影响较大,选择性较差。而铁氧化物对砷有很好的选择性,但其水力性能和机械强度较差^[12]。通过把铁氧化物分散到 IEF 中,可结合两者的优点,使其水力性能和对砷的选择性俱佳^[13-14]。铁氧化物可以有效地将砷浓聚到 IEF 表面,遵循道南平衡理论,液相和固相间反离子的不平衡分布,可以增强阴离子的吸附量^[14]。近来有研究表明,砷选择性吸附到铁氧化物表面主要是由于络合键的作用^[14-15],而对于 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等竞争阴离子则没有展示其 Lewis 酸碱特性,只是通过外部表面静电作用吸附上去。共存阴离子对 Fe-IEF 除砷性能的影响与对 IEF 相比,总

的除砷能力略有提高,受 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 的影响明显减小,但 PO_4^{3-} 对其除砷性能的影响仍然较大。 F^- 的影响反而比负载铁之前大,可能是因为铁氧化物对 F 的选择性大大增强的缘故。

3 结论

通过对 GAC、AA、IEF 的除砷性能的比较研究发现,对于 As(V),IEF 的吸附效果最佳,GAC 的吸附效果最差,AA 有一定的去除能力,但其吸附容量和吸附速率远不及 IEF。As(V) 初始浓度不同,IEF 对 As(V) 的吸附效果有差异。初始浓度越高,吸附速率越快。IEF 对 As(V) 的吸附可用 Langmuir、Freundlich 模型较好地拟合,同时其吸附动力学符合拟一级动力学方程,溶液内的液膜扩散是其限速因素。pH 对 IEF 除 As(V) 的影响较为显著,在 pH 为 6 左右时,其除砷效果最佳。天然水体中的共存阴离子对 IEF 除砷性能影响显著, CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 的存在明显抑制了磷酸根的吸附,通过负载铁到 IEF 上,可有效地降低共存阴离子的影响,但其中 PO_4^{3-} 的影响仍然显著。

[参考文献]

- [1] Chakravarty S, Dureja V, Bhattacharyya G, et al. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore[J]. Water Res., 2002, 36(3): 625-632.
- [2] 刘振中,邓慧萍,詹健. 改性活性炭除亚磷酸盐性能研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 780-785.
- [3] Cheng R, Sun L, Wang H, et al. Enhanced coagulation for arsenic removal[J]. Journal of American Water Work Association, 1994, 86(9): 79-90.
- [4] Saitua H, Campderros M, Cerutti S, et al. Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane[J]. Desalination, 2005, 172(2): 173-180.
- [5] Singh T S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(V) on activated alumina[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 36(2): 139-147.
- [6] Gu Z, Fang J, Deng B. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(10): 3833-3843.
- [7] Wang Lili, Chen A, Fields K. Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants[EB/OL]. <http://purl.access.gpo.gov/GPO/LPS23230>.
- [8] 徐腾娇,杜茂安. 离子交换纤维在水处理中的应用研究[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(1): 44-48.
- [9] Nadeem M, Mahmood A, Shahid S A, et al. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(3): 604-613.
- [10] Blanchard G, Maunay M, Martin G. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Res., 1984, 18

Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的研究

程建锋¹, 杨文玲¹, 刘红梅¹, 段洪良¹, 黄群贤², 董亚荣²

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

[摘要] 研究了用 Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的影响因素及适宜工艺条件。试验表明, 用 Fenton 试剂处理阿奇霉素废水的最佳实验条件: 反应温度为 25 ℃、pH 为 3.0、FeSO₄ 投加量为 10 mL/L、H₂O₂ 投加量为 30 mL/L、氧化时间为 2.0 h。在此条件下, 其对 COD 的平均去除率达 51.09%。

[关键词] 阿奇霉素废水; Fenton 试剂; 化学氧化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2009)08-0066-03

Study on the treatment of azithromycin wastewater by Fenton reagent

Cheng Jianfeng¹, Yang Wenling¹, Liu Hongmei¹, Duan Hongliang¹, Huang Qunxian², Dong Yarong²

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The influential factors and suitable process of the treatment of azithromycin wastewater by Fenton reagent have been studied. By means of experiments, the best operating conditions of the treatment of azithromycin wastewater by Fenton reagent are determined as follows: the reaction temperature is 25 ℃, pH=3.0, FeSO₄ dosage 10 mL/L, H₂O₂ dosage 30 mL/L, and the oxidation time should last for 2.0 h. The average COD removal rate is up to 51.09%.

Key words: azithromycin wastewater; Fenton reagent; chemical oxidation

阿奇霉素(AM)^[1]是一个 15 元环大环内酯类抗生素, 它已经广泛用于临床治疗呼吸道、泌尿道、皮肤和软组织等感染, 是目前国内消耗量最大的抗生素类药品之一。但是, 在阿奇霉素生产过程中有大量的工业废水产生, 其废水具有成分复杂、含有难降解物质、残余抗生素、色度深、pH 高、可生化性差

等特点。目前, 国内外对抗生素类工业废水的处理主要采用好氧、厌氧或厌氧—好氧的生物处理方法。然而, 由于废水中含有大量生物毒性物质, 只依靠生化法处理, 效果不稳定, 出水很难达到行业排放标准^[2]。需要对抗生素生产废水进行生化前预处理, 方法主要包括: 物化法、生物法及几种技术的组

(12): 1501-1507.

- [11] Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth[J]. J. Fluor. Chem., 2005, 115(1): 41-47.
- [12] Greenleaf J E, Lin J, Sengupta A K. Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical-free softening of hard water[J]. Environmental Progress, 2006, 25(4): 300-312.
- [13] Greenleaf J E, Cumbal L, Staina I, et al. Abiotic As() oxidation by hydrated Fe() oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration[J]. Process Safety and Environmental

Protection, 2003, 81(2): 87-98.

- [14] Cumbal L, SenGupta A K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron () oxide nanoparticles: Role of donnan membrane effect[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(17): 6508-6515.
- [15] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic() and arsenic() sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(18): 4182-4189.

[作者简介] 刘振中(1979—), 在读博士生, 讲师, 研究方向: 水处理理论与技术。电话: 13755797758, E-mail: liuzz79@126.com。

[收稿日期] 2009-05-25(修改稿)