

活性铁锰复合氧化物滤膜吸附除砷性能研究

张帆, 黄廷林, 程亚, 武俊斌

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以化学挂膜方法制备出来的活性铁锰氧化物滤膜为研究对象,考察其表面特性及除砷性能。结果表明,应用准二级反应动力学方程($R^2=0.922$)能够表征该活性铁锰复合氧化物对As(V)的吸附过程;吸附等温线符合Langmuir方程($R^2=0.971$),其饱和吸附容量为11.94 mg/g;活性铁锰氧化物滤膜的 pH_{zpc} 在2.5左右;天然地下水中的碳酸根对该吸附剂的吸附除砷效果有较强的抑制作用,而其余共存阴、阳离子在中性水环境中对除砷的效果影响不大。在柱试验过程中,As(V)浓度分别为200、280 $\mu\text{g/L}$ 的地下水通过该滤柱处理后最终出水砷浓度均降为零,除砷效果较好。

关键词: 活性铁锰复合氧化物滤膜; 砷; 吸附; 动力学模型; 等温吸附模型

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0058-05

Adsorption Characteristics of Arsenic (V) by Active Fe-Mn Bimetal Oxide Filter

ZHANG Fan, HUANG Ting-lin, CHENG Ya, WU Jun-bin

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The study was based on active Fe-Mn bimetal oxide filter prepared in the process of chemical catalytic oxidation filter in pilot scale, focusing on its surface characteristics and adsorption properties of arsenic (V). The results showed that pseudo second-order kinetic model ($R^2=0.922$) could describe the arsenic adsorption process by active Fe-Mn bimetal oxide filter very well. Meanwhile, arsenic adsorption isotherm fitted well with the Langmuir equation ($R^2=0.971$), and the maximum adsorption capacity for arsenic was 11.94 mg/g. The pH_{zpc} of active Fe-Mn bimetal oxide filter was around 2.5. The normally presented ions in natural underground water had no obvious side effect on arsenic adsorption by active Fe-Mn bimetal oxide filter except for carbonate. In column tests, groundwater containing arsenic 200 $\mu\text{g/L}$ and 280 $\mu\text{g/L}$ respectively was used as the feeding solution, and the arsenic concentration in the effluent reached zero, showing a good removal efficiency of arsenic.

Key words: active Fe-Mn bimetal oxide filter; arsenic; adsorption; kinetic model; adsorption isothermal model

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFC0400706); 国家自然科学基金资助项目(51278409、51308438); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JZ015); 中建股份科技研发课题(CSCEC-2014-Z-32)

通信作者: 黄廷林 E-mail: huangtinglin@xauat.edu.cn

砷是一种剧毒污染物,被国际癌症研究机构纳入 A 类致癌物质^[1]。然而世界上许多国家和地区都存在着饮用水砷污染问题^[2]。目前,我国新疆、内蒙古、山西、台湾等地均发现饮用水砷中毒现象^[3]。世界卫生组织(WHO)在 1993 年修订的饮用水水质标准中,将砷的允许量从 50 $\mu\text{g/L}$ 降低至 10 $\mu\text{g/L}$;同时我国《二次供水设施卫生规范》(GB 17051—1997)规定,饮用水中砷含量不得超过 10 $\mu\text{g/L}$ ^[2,4]。目前吸附法是从低浓度溶液中去砷的最有前景、简便、经济、可再生的处理方式^[2]。吸附剂主要包括活性炭、工业废弃物、有机高分子材料、金属(氢)氧化物等^[1]。其中,金属(氢)氧化物中的铁锰复合氧化物结合了铁氧化物的丰富活性吸附位和锰氧化物的较强氧化能力,具有较强的化学催化氧化性能。

课题组曾利用石英砂过滤装置,以西安北郊地下水为原水,向水中投加高锰酸钾、氯化亚铁和氯化锰,挂膜过程中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 被高锰酸钾氧化,生成溶解度较低的铁锰氧化物,并被截留在石英砂表面,形成铁锰氧化物活性滤膜^[5]。该活性滤膜可同步去除地下水中的氨氮^[6]、铁、锰^[7],且具有挂膜成熟期短、成本低、处理效率高、效果稳定等优势。因此,笔者旨在探究该活性滤膜是否同时具有去除 As(V) 的性能,并对其吸附除砷的影响因素进行分析。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

试验采用的活性铁锰氧化物滤膜取自化学法挂膜成熟一年的滤料,将表面的活性滤膜研磨下来抽滤并冷冻干燥,过筛(120 目)保存。

As 标准溶液由 $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)配制,NaOH、HCl、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MnCl_2 、 KMnO_4 均为分析纯,溶液均采用去离子水配制。

1.2 分析仪器和方法

pH 值用便携式 pH 计测定;溶液中 As 浓度用 ICP-MS 测定;铁锰复合氧化物表面 ζ 电位由 Zeta 电位分析仪测定。

1.3 静态吸附试验

1.3.1 活性铁锰氧化物滤膜除砷吸附动力学

用去离子水配制初始浓度为 0.5 mg/L、体积为 200 mL 的 As(V) 溶液至 250 mL 锥形瓶中,加入 0.10 g 活性滤膜,放入水浴恒温振荡摇床[(20 \pm 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min]中。分别在 0、30、90、120、300、

420、600、720、1 440、2 160、2 880 min 取上清液,经 0.22 μm 滤膜过滤后测定砷浓度,并用式(1)计算各时刻 As(V) 的吸附量 q_t 。

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) V_0 / m_0 \quad (1)$$

式中, ρ_0 为 As(V) 的初始浓度; ρ_t 为 t 时刻水中 As(V) 的浓度; V_0 为溶液的初始体积; m_0 为铁锰氧化物的质量。

1.3.2 活性铁锰氧化物滤膜除砷吸附等温线

用去离子水配制浓度分别为 0.5、2、5、10、20、50、80、100 mg/L 的 As(V) 溶液各 200 mL,加入装有 0.1 g 活性滤膜的 250 mL 锥形瓶中,用密封膜密封。放入水浴恒温振荡摇床[(20 \pm 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min]中。24 h 后取上清液,经 0.22 μm 滤膜过滤后测定砷浓度,并用式(2)计算平衡时 As(V) 的吸附量。

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) V_0 / m_0 \quad (2)$$

1.3.3 pH 值对活性铁锰氧化物滤膜的影响

在 9 个烧杯中分别加入适量蒸馏水,用浓度均为 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 值为 2~10,转移至 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.001 g 活性滤膜粉末。静置 24 h 后,测量 Zeta 电位,并绘制活性滤膜的 pH_{zpc} 。

再用去离子水配制 100 mL 初始浓度为 0.5 mg/L 的 As(V) 溶液,调节 pH 值为 4~9。加入 0.01 g 活性滤膜,用密封膜密封。放入水浴恒温振荡摇床[(20 \pm 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min]中,24 h 后取上清液,再经 0.22 μm 滤膜过滤后测定砷浓度,并结合 pH_{zpc} 分析 pH 值对活性滤膜除砷性能的影响。

1.3.4 共存离子对活性铁锰氧化物滤膜的影响

用 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 标准溶液、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 分别配制钙、镁、硫酸根、碳酸根浓度分别为 40、25、100、114 mg/L 的溶液,取 100 mL 加入锥形瓶中,再向另外两个锥形瓶中分别加入 100 mL 的蒸馏水和北郊原水。向各锥形瓶中均加入 As(V) 标准溶液,使初始 As(V) 浓度均为 2 mg/L。加入 0.1 g 活性滤膜,用密封膜密封。放入水浴恒温振荡摇床[(20 \pm 0.2) $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min]中,24 h 后取样,经 0.22 μm 滤膜过滤后测定砷浓度。

1.4 中试

柱试验地点为西安北郊某地下水水源地现场,原水取自地下 40 m 处的地下水,经过一级喷淋曝气和二级跌水曝气后进入滤层。通过强曝气去除水中

的 CO_2 来提高 pH 值,同时尽量增大水中溶解氧。原水水质指标如下:温度为 $15 \sim 22\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 $7 \sim 8$,溶解氧、氨氮、硝态氮、亚硝态氮、总铁、锰浓度分别为 $4 \sim 6$ 、 $0 \sim 0.2$ 、 $0 \sim 0.4$ 、 $0 \sim 0.003$ 、 $0 \sim 0.131$ 、 $0 \sim 0.076\text{ mg/L}$ 。

滤柱由透明有机玻璃制成,高为 1.7 m ,内径为 60 mm 。滤层高为 55 cm ,分别在滤层上部 5 cm ,下部 5 、 15 、 25 、 35 、 45 、 55 cm 处设取样口。试验采用已运行 4 年的石英砂均质滤料,密度为 2.67 kg/L ,其 d_{80} 、 d_{10} 分别为 1.50 和 0.75 mm ,不均匀系数 $K_{80} = 1.85 (< 2)$,其表面覆盖有黑色铁锰氧化物组成的活性铁锰氧化物滤膜。该石英砂滤料表面的 XRD 分析结果表明,活性滤膜主要成分为水钠锰矿^[5];XRF 的测试结果说明,活性滤膜中铁、锰元素分别占 74.86% 和 15.93% ^[6];SEM 照片显示滤料呈颗粒状且具有丰富的孔隙。

试验采用人工配水,取沿程水样并测定 pH 值。试验过程中滤柱采用下向流,滤速为 7 m/h 。

2 结果与讨论

2.1 活性铁锰氧化物滤膜除砷吸附动力学

铁锰氧化物对 As(V) 的吸附动力学试验结果如图 1 所示。

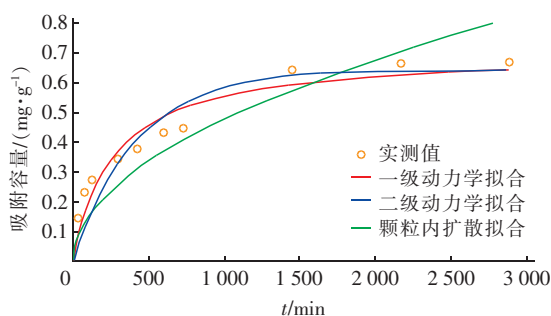


图 1 As(V) 吸附速率曲线

Fig. 1 Adsorption rate curve of arsenic by active Fe-Mn bimetal oxide filter

由图 1 可知,前 720 min 内活性铁锰氧化物滤膜吸附 As(V) 的速率较快,到 1440 min 时吸附基本达到平衡。

常用的描述吸附反应过程的动力学模型为准一级反应动力学方程和准二级反应动力学方程^[8]。

准一级反应动力学方程为:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-\frac{k_1}{2.303}t} \quad (3)$$

准二级反应动力学方程为:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

而在吸附过程中,通常用颗粒内扩散模型来描述颗粒内扩散程度,其方程为:

$$q_t = k_3 t^{0.5} \quad (5)$$

式中, q_e 为吸附最终达到平衡时的吸附容量, mg/g ; q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g ; k_1 为一级反应吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_3 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$ 。

用以上 3 种模型对试验结果分别进行拟合。结果表明,当试验所得的平衡吸附量为 0.68 mg/g 时,准一级动力学模型的 k_1 为 0.00486 min^{-1} ,理论平衡吸附量为 0.641 mg/g , R^2 为 0.869 ;准二级动力学模型的 k_2 为 $0.00532\text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,理论平衡吸附量为 0.705 mg/g , R^2 为 0.922 ;颗粒内扩散模型的 k_3 为 $0.0152\text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$, R^2 为 0.850 。

因此,准二级吸附动力学模型可以较好地拟合活性铁锰氧化物滤膜吸附去除 As(V) 的动力学过程。由该模型拟合出的理论吸附量更接近试验吸附量,且能更好地描述单因素控制条件下活性滤膜对 As(V) 的吸附过程。颗粒内扩散模型拟合程度较差,说明该模型不是控制吸附过程的唯一步骤^[9]。

2.2 活性铁锰氧化物滤膜除砷吸附等温线

吸附等温线能反映不同平衡浓度下吸附剂的吸附容量,而且通过模型拟合能得到吸附剂对污染物的最大吸附容量。常用的描述吸附等温线的方程包括 Freundlich 方程和 Langmuir 方程。

Freundlich 方程是一个经验公式:

$$\lg q = \lg k_F + n_F \lg C_e \quad (6)$$

Langmuir 方程则从理论推导得出,其方程为:

$$1/q = (1/q_m k_L)(1/C_e) + 1/q_m \quad (7)$$

式中, q_m 为单位吸附剂表面覆盖满单分子层时的吸附量,即饱和吸附量; k_F 为 Freundlich 吸附系数,其与吸附剂的性质和用量、吸附质的性质以及温度有关; k_L 为 Langmuir 吸附系数,其与吸附能或净焓 ΔH 有关; n_F 为 Freundlich 常数, $1/n_F$ 为非均质系数,其大小代表了浓度对吸附量的影响, $1/n_F$ 处于 $0.1 \sim 1$ 之间有利于吸附,且越小吸附性能越好,大于 2 则难以吸附。

图 2 为活性铁锰复合氧化物滤膜对 As(V) 的吸附等温线。等温吸附曲线拟合结果表明,当样本

量为8时, Freundlich 方程的 k_F 为 1.554 L/g , n_F 为 0.423 , R_F^2 为 0.962 ; 而 Langmuir 方程的 k_L 为 53.5 L/g , q_m 为 11.94253 mg/g , R_L^2 为 0.971 。

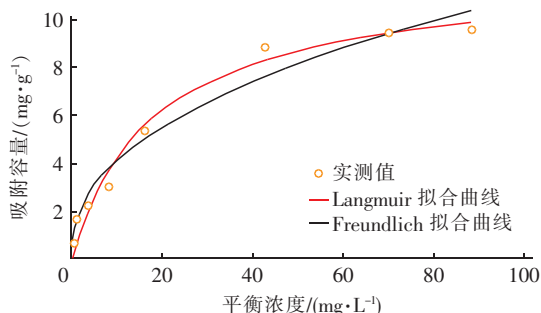


图2 活性铁锰复合氧化物滤膜对 As(V) 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of arsenic by active Fe-Mn bimetal oxide filter

可以看出, Freundlich 和 Langmuir 吸附等温方程均能较好地拟合活性铁锰氧化物滤膜对 As(V) 的吸附。但 Freundlich 方程拟合得到的相关系数相对较小, 且 $1/n_F$ 为 2.364 , 表明难以吸附, 但活性滤膜吸附 As(V) 并未出现难吸附的现象, 因此无法用 Freundlich 方程拟合该吸附过程。相比较而言, Langmuir 方程能较好地拟合活性滤膜对 As(V) 的吸附过程, 由于该模型假设吸附剂表面性质均一、吸附与脱附速度相等且不包含溶解组分的氧化, 因此活性滤膜为性质均一的吸附剂, 通过上述方程拟合而得到的 As(V) 饱和吸附容量为 11.94 mg/g 。

2.3 水质条件对吸附除砷性能的影响

2.3.1 pH 值的影响

图3为不同 pH 值条件下铁锰氧化物的 ζ 电位变化规律。可以看出, 活性铁锰氧化物滤膜表面电位随着 pH 值的升高而降低。表面零电荷点 pH_{zpc} 在 pH 值为 2.5 左右, pH 值小于 2.5 时, 活性滤膜表面带正电; pH 值大于 2.5 时, 表面电性转变为负电, 且随着溶液 pH 值增大, 活性滤膜电负性迅速增强, 在 pH 值 = 10 时 ζ 电位降至 -28.4 mV 。

pH 值对活性铁锰氧化物滤膜吸附 As(V) 的影响表明, pH 值的变化对 As(V) 的吸附影响很大。在 pH 值为 $4 \sim 9$ 时, 吸附容量在酸性条件下最高, 并随着 pH 值增大而下降。分析原因, 砷酸盐溶解于水后以分散的、表面带负电的粒子存在 ($\text{pK}_{\text{a1}} = 2.2$), 因此吸附剂表面电性对吸附具有重要作用^[1]。试验中 As(V) 在水中主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 的形式存在。低 pH 值环境有助于增强吸

附剂表面的质子化作用, 从而增加了表面的正电荷数, 增大了吸附剂表面和 As 离子的吸引力, 最终导致吸附量的增加。而在较高的 pH 值条件下, 负电荷增加, 排斥力增强, 因此吸附量也降低^[10]。且该试验条件下的 pH 值均大于 pH_{zpc} , 吸附剂表面带负电, 抑制了对阴离子的吸附, 因此 pH 值越高, 吸附剂的吸附量越低。

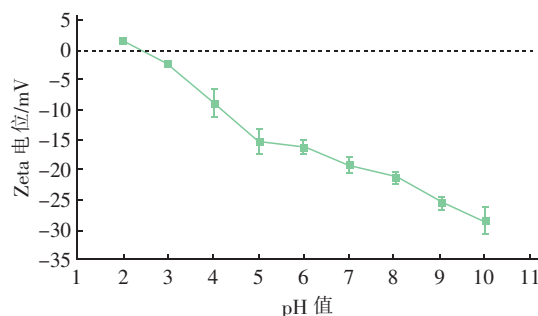


图3 pH 值对活性铁锰氧化物滤膜 ζ 电位的影响

Fig. 3 Effect of pH on ζ potential of active Fe-Mn bimetal oxide filter

2.3.2 共存离子的影响

试验结果表明, 当原水中无共存离子(空白)时 As(V) 的平衡吸附容量为 1.6923 mg/g ; 存在钙、镁、硫酸根、碳酸根时, 对应的 As(V) 的平衡吸附容量分别为 1.6958 、 1.6078 、 1.6273 、 0.7366 mg/g 。北郊原水中 As(V) 的平衡吸附容量为 0.4191 mg/L 。可以看出, 在中性水体中碳酸根离子的存在明显抑制了对 As(V) 的去除效果, 而其他阴、阳离子对砷的去除效果影响不明显; 北郊原水由于所含阴、阳离子丰富, 对吸附除砷的影响是各个离子抑制作用叠加的结果, 所以 As(V) 吸附容量最小。

2.4 中试

滤层沿程砷浓度及 pH 值的变化如图4所示。

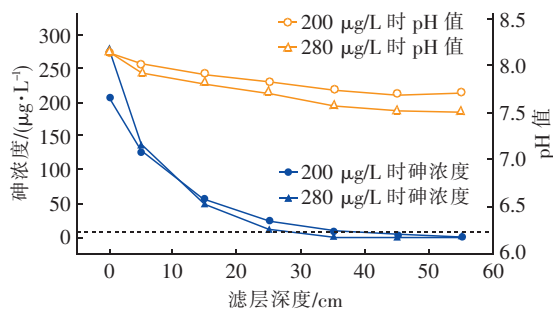


图4 不同进水砷浓度时滤柱沿程除砷效果

Fig. 4 Removal effect of arsenic along with filter at different influent arsenic concentrations

由图4可以看出,滤层深度增加,砷浓度显著下降,最终出水砷浓度降低至零左右,pH值沿程有所降低,最终至中性左右。根据国标规定,生活饮用水砷含量应低于 $10\text{ }\mu\text{g/L}$,由此可知在该条件下,滤层深度为 $25\sim 35\text{ cm}$ 时As(V)含量即可达标,除As(V)效率高,且效果好。

3 结论

① 活性铁锰氧化物滤膜吸附As(V)的过程符合准二级反应动力学方程。Langmuir吸附等温方程能较好地拟合其对As(V)的吸附,饱和吸附容量为 11.94 mg/g 。

② 活性铁锰复合氧化物滤膜的 pH_{zpc} 在2.5左右,pH值为 $4\sim 9$ 时,随着pH值的升高对As(V)的吸附容量降低;北郊现场地下原水中常见的阴、阳离子中,碳酸根对吸附除砷效果有较强的抑制作用,而钙、镁、硫酸根对其影响不大。

③ 附着活性铁锰氧化物滤膜的石英砂滤柱有较好的除As(V)效果,且pH值沿程降低,最终趋于中性。因此,该活性铁锰复合氧化物滤膜不仅具有去除铁、锰、氨氮的作用,对砷也有明显的去除效果,具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Ociński D, Jacukowicz-Sobala I, Mazur P, *et al.* Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water—Characterization of physicochemical properties and adsorption studies[J]. Chem Eng J, 2016, 294: 210–221.
- [2] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2/3): 820–825.
- [3] 韩彩芸, 张六一, 邹照华, 等. 吸附法处理含砷废水的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(2): 517–523.

- [4] 刘晓天, 杨朋朋. 生物除铁除锰滤池对As(V)的去除效果研究[J]. 供水技术, 2012, 6(1): 20–23.
- [5] 邵跃宗, 黄廷林, 史昕欣, 等. 地下水中石英砂滤层去除氨氮的动力学方程和基于反应活化能的分析[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2067–2071.
- [6] 布浩, 黄廷林, 郭英明, 等. 石英砂表面活性滤膜去除地下水中氨氮的试验研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1045–1051.
- [7] 汪洋, 黄廷林, 文刚. 地下水中氨氮、铁、锰的同步去除及其相互作用[J]. 中国给水排水, 2014, 30(19): 32–35, 39.
- [8] Reddy K J, McDonald K J, King H. A novel arsenic removal process for water using cupric oxide nanoparticles[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 397: 96–102.
- [9] 马伟. 固水界面化学与吸附技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [10] Zhang G S, Liu H J, Liu H J, *et al.* Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal[J]. Water Res, 2007, 41(9): 1921–1928.



作者简介:张帆(1991–),女,山西太原人,硕士研究生,研究方向为水处理与水质微污染控制。

E-mail: 18710868074@163.com

收稿日期: 2016–11–16