

负载型纳米铁制备条件对 As(V) 吸附的影响*

朱慧杰** 王红强

(河南城建学院环境与市政工程系, 河南平顶山 467044)

摘要 以活性炭为载体, 制备了负载型纳米铁除砷吸附剂。以除砷效率为目标, 优化了制备过程中活性炭的不同粒径、铁盐种类及浓度、反应温度及速度、铁盐浸泡活性炭时间及反应平衡时间等参数。考虑到除砷效率及工程实际的应用, 室温时采取活性炭粒径为 20 ~ 40 目、 KBH_4 的滴加速率为 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、活性炭经铁盐为质量浓度为 6.9% 的硫酸亚铁浸泡 30 min, 反应平衡时间为 30 min 时所制备的吸附剂综合除砷效果最好(98%)。

关键词 活性炭负载型纳米铁; 砷 As(V); 吸附; 去除率

中图分类号 X13 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)9-1988-05

Preparation of activated carbon-loaded nano zero-valent iron adsorbent for As(V) removal. ZHU Hui-jie**, WANG Hong-qiang (*Department of Environmental and Municipal Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, Henan, China*). *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(9): 1988–1992.

Abstract: Taking activated carbon as a carrier, an activated carbon-loaded nano zero-valent iron (NZVI/AC) adsorbent was prepared for arsenate (As(V)) removal. With the removal rate of As(V) as the target, an optimization was conducted on the particle size of activated carbon, the species and concentrations of iron salts, the reaction temperature and reaction rate, the marinated duration of iron salts in activated carbon, and the equilibrium time of reaction. In considering of the As(V) removal rate and the practical utilization of NZVI/AC, the prepared NZVI/AC could have the best efficacy (98% removal of As(V)) when the particle size of activated carbon was 20–40 mesh, KBH_4 drop-addition speed was $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, the marinated duration of ferrous sulfate with a mass concentration 6.9% in activated carbon at 25 °C was 30 min, and the equilibrium time of reaction was 30 min.

Key words: activated carbon-loaded nano zero-valent iron (NZVI/AC); As(V); adsorption; removal rate.

砷是剧毒元素之一, 是水体中优先控制的污染物之一 (Bhandari *et al.*, 2011)。长期的砷暴露可引起皮肤、肺等多种器官的病变 (Zhang *et al.*, 2005)。世界卫生组织 (WHO) 已将饮用水中砷的允许量下调为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Guo & Chen, 2005; Chiharu, 2010)。水中砷的去除方法有多种, 其中吸附法因操作简单、效果可靠而倍受关注。以铁元素为有效成分的除砷吸附剂的开发研制和应用得到了国内外的广泛重视 (Gu *et al.*, 2005; Kanel *et al.*, 2005,

2006; Jia *et al.*, 2006, 2007; Zhang *et al.*, 2007)。Driehaus 等 (1998) 发现粒状氢氧化物, 具有很好的除砷性能。但在使用过程中原水中的铁含量不宜太高, 否则吸附剂容易凝结成块, 而且有颗粒破损现象。Lackovic (2000) 用单质铁除砷率超过 95%。砷去除率与单质铁的种类和比表面都有关。铁因被腐蚀导致比表面积增大, 除砷率也随之升高且砷被稳定地固定在铁屑表面 (Ramaswami & Tawachsupa, 2001), 被吸附固定的砷随时间延长而稳定性增加 (Su & Puls, 2001)。纳米铁粒子因其粒径尺度小, 表面效应大, 具有高的比表面积和表面活性, 更容易与外来的原子结合, 形成稳定的结构。Kanel 等

* 中国科学院“引进国外杰出人才”项目和国家自然科学基金项目 (40803032) 资助。

** 通讯作者 E-mail: zhuhuijie@yahoo.cn

收稿日期: 2011-06-08 接受日期: 2011-06-28

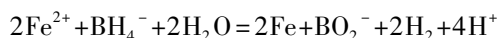
(2005,2006) 利用纳米铁对地下水中的 As(Ⅲ) 和 As(V) 进行了去除时发现效果很好。但粉末状的纳米铁在水中易失活和凝聚,难以回收和重复利用;而且处理后需要固液分离而增加成本。张环等(2006)采用液相还原法制备了以石墨为载体的负载型纳米铁,有效地防止了粒子的团聚,从而提高反应活性。如果将纳米铁负载于载体上,制成所需形状的颗粒,这样不但可以保持纳米材料的固有特性又可以增强其稳定性,提高回收率,还适用于反应器操作(朱慧杰等,2009)。

本实验以活性炭为载体,负载并还原铁离子制备了负载型纳米铁除砷吸附剂。主要研究了制备过程中铁盐种类及浓度、反应温度、速度及平衡时间等因素对砷[As(V)]去除率的影响。

1 材料与方法

1.1 负载型纳米铁吸附剂的制备及优化

负载型纳米铁的制备采用无氧操作,由高纯氮气作保护。反应方程式为:



反应完成后,再搅拌一定时间,用无氧水及丙酮洗涤数次,氮气保护下烘干保存备用。

(1)不同粒径的活性炭载体优化实验:室温时(约 25℃)将活性炭粒径分别为 10~20、20~40、40~60、60~100 目的活性炭和 6.9% 的 FeSO_4 溶于少量无氧水中,氮气保护下浸泡 30 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液以 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢滴加至上述溶液中,搅拌 30 min 至反应完成。

(2)吸附剂制备所用铁盐不同种类优化实验:室温时(约 25℃)将 20~40 目的活性炭和 6.9% 的 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 分别溶于少量无氧水中,氮气保护下浸泡 30 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液以 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢滴加至上述溶液中,搅拌 30 min 至反应完成。

(3)制备吸附剂所用铁盐不同浓度的优化实验:室温时(约 25℃)将 20~40 目的活性炭和浓度分别为 5.2%、6.9%、10.4%、20.8% 的 FeSO_4 溶于少量无氧水中,氮气保护下浸泡 30 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液以 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢滴加至上述溶液中,搅拌 30 min 至反应完成。

(4)吸附剂制备时不同温度的优化实验:分别在 5℃、15℃、25℃、35℃ 时将 20~40 目的活性炭和浓度为 6.9% 的 FeSO_4 溶于少量无氧水中,氮气保护下浸泡 30 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液以 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢滴加至上述溶液中,搅拌 30 min 至反应完成。

(5)吸附剂制备时还原剂滴加不同速度的优化实验:室温时(约 25℃)将 20~40 目的活性炭和浓度为 6.9% 的 FeSO_4 溶于少量无氧水中,氮气保护下浸泡 30 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液分别以 0.25、0.5、1、2、3 $\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 滴加至上述溶液中,搅拌 30 min 至反应完成。

(6)吸附剂制备时铁盐浸泡活性炭不同时间的优化实验:室温时(约 25℃)将 20~40 目的活性炭和浓度为 6.9% 的 FeSO_4 溶于少量无氧水中,氮气保护下分别浸泡 5、10、20、30、60、120 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液以 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢滴加至上述溶液中,搅拌 30 min 至反应完成。

(7)反应不同平衡时间的优化实验:室温时(约 25℃)将 20~40 目的活性炭和浓度为 6.9% 的 FeSO_4 溶于少量无氧水中,氮气保护下分别浸泡 30 min 后,再按 $1\text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入分散剂。将 KBH_4 碱性溶液以 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢滴加至上述溶液中,分别搅拌 5、15、30、60、120 min 至反应完成。

一般地,活性炭负载铁的量越大,可提供吸附砷的位点就越多,相应砷的去除率就越高。但预实验表明,并非最高载铁量时砷的去除率最大,这是因为活性炭表面的铁一般都能吸附砷,但对于孔隙内的铁来说,如果活性炭表面负载铁量太大,就会阻碍砷进入到活性炭内部与纳米铁结合。

本实验中所有实验条件活性炭的载铁量都未达到最大量,仍符合活性炭负载铁的量越大其除砷率越高的一般规律。

吸附剂表面特性的表征及结果见参考文献(朱慧杰等,2009)。

1.2 静态吸附实验

用磷酸钠(Na_2HAsO_4)配制成 $1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液,使用时根据需要逐级稀释。本实验所用试剂均为分析纯,去离子水经硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定无砷检出。所有实验均平行 3 次,误差 < 5%。

吸附实验在 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, pH 6.5 ± 0.2 下进行,

在转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的振荡器中平衡 72 h , 吸附剂用量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在一系列各盛有 100 ml 含 As(V) 浓度为 $2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水样及吸附剂的玻璃瓶中进行, 吸附完毕, 取样, 过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜后分析溶液中的总砷浓度(因碱性环境下有铁离子检出)。预实验中活性炭($1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)对 As(V) 的去除效率可以忽略, 以下不再给出。

1.3 砷的分析方法

采用硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定 (Guo & Chen, 2005)。

2 结果与分析

2.1 不同粒径的活性炭载体对吸附剂除砷率的影响

从图 1 可知, 随着活性炭粒径的减小, 其负载纳米铁后除砷率随之增大, 这是因为对于一定质量的活性炭来说, 粒径越小, 其比表面积就越大, 活性炭负载纳米铁的量就越多, 从而可提供的吸附位点就越多, 除砷率相应随之增大。但粒径 $40\sim60$ 目与粒径 $60\sim100$ 目时的除砷率增大不显著。但吸附剂的粒径越小, 实际应用时水的压头损失就会越大, 而且吸附剂本身也可能随水流失, 综合考虑除砷效果和工程的实际应用, 本实验宜用粒径 $20\sim40$ 目的活性炭作为纳米铁的载体。

2.2 吸附剂制备所用铁盐不同种类对其除砷率的影响

由图 2 可知, 对于相同阴离子的铁盐, Fe^{2+} 比 Fe^{3+} 的除砷率高。当阴离子不同时, 其除砷率也有差异, 可能由阴离子性质不同引起。实验结果表明, 硫酸根比其他常见的阴离子更有利于 As(V) 的去除, 其机理尚需进一步研究。

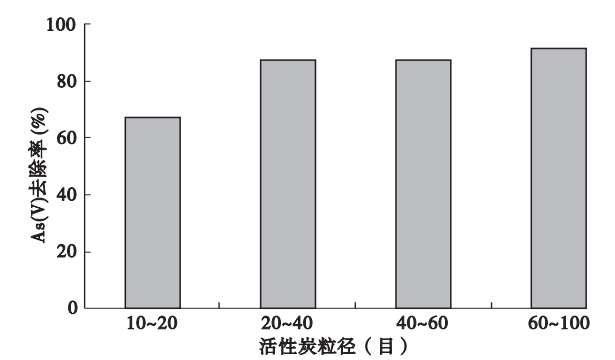


图 1 活性炭的不同粒径对 As(V) 去除率的影响
Fig. 1 Effect of the activated carbon size on the As(V) removal

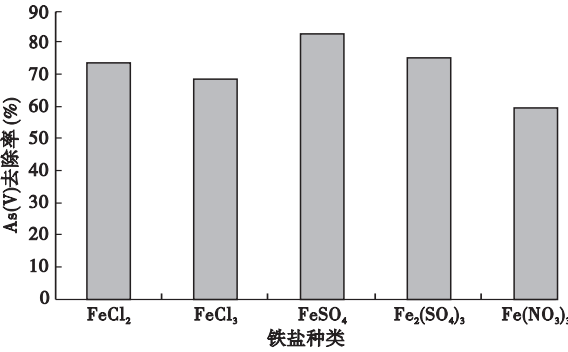


图 2 铁盐种类对 As(V) 去除率的影响
Fig. 2 Effect of different ferric salts on the As(V) removal

2.3 制备吸附剂所用铁盐不同浓度对其除砷率的影响

在 KBH_4 浓度和滴定速率一定的情况下, 铁盐的浓度越高, 亚铁离子被还原成单质铁原子的速度越快, 铁原子生长成铁微粒的速度就越快(本研究中因溶液中加入分散剂, 可控制铁微粒生长的大小, 使其处于纳米尺度范围内), 但如果铁的生长速率过快就会堵塞活性炭微孔通道, 妨碍还原剂 KBH_4 向微孔内扩散, 使微孔内部的亚铁离子失去被还原的机会而减少纳米铁的生成量(图 3), 从而就影响了活性炭的载铁量, 最终也就影响了砷的去除率。

实验结果表明, 吸附剂制备时硫酸亚铁浓度为其饱和时(室温)的 $1/3$ 时(即质量浓度为 6.9%), 所制得的吸附剂对 As(V) 的去除率最大。亚铁离子的浓度太小时, 对 As(V) 的去除率明显降低(吸附位点太少所致)。亚铁离子浓度太大(如 20.8%), 单质铁的生成速率过快而在溶液中生长成片状物(最大约 $1\text{ mm}\times1\text{ mm}$), 极不利于铁的负载, 故其除砷率也相应降低。

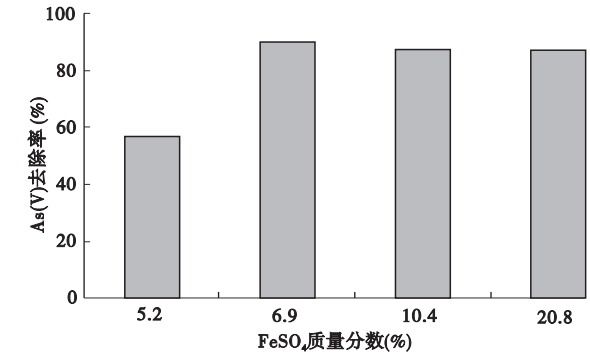


图 3 硫酸亚铁浓度对 As(V) 去除率的影响
Fig. 3 Effect of different FeSO_4 concentrations on the As(V) removal

2.4 吸附剂制备时不同温度对其除砷率的影响

与铁盐浓度对纳米铁的生成影响相似,吸附剂制备时的反应温度对其除砷率影响也很大。温度升高,降低了反应的活化能,每升高 10 ℃,反应速率就会升高 2~4 倍。但如果铁的生长速率过快就会堵塞活性炭微孔通道,妨碍还原剂 KBH_4 向微孔内扩散,使微孔内部的亚铁离子失去被还原的机会而减少纳米铁的生成量(图 4),从而就影响了砷的去除率。在较高的 45 ℃,观察到反应溶液中有最大约 5 mm×5 mm 的片状黑色物质生成,这是单质铁的生成速率过快,导致其聚集生长的速率相应也很快。显然,这些单质铁是不能负载到活性炭上的,即使附着在活性炭的表面,在随后的洗涤过程中也很易被洗脱,更不用说能够进入到活性炭的微孔内部。考虑到经济性及负载效果,本研究选择在室温(约 25 ℃)制备负载型纳米铁吸附剂。

2.5 吸附剂制备时还原剂滴加不同速度对其除砷率的影响

本实验制备负载型纳米铁吸附剂的原理就是利用强还原剂 KBH_4 把亚铁离子还原成铁单质,故还原剂滴加速度对其除砷率的影响与铁盐浓度相似,还原剂的滴加速度快,则反应迅速,但滴加速度过快时,生成的铁单质就会很快聚集成较大的颗粒或者片状物,堵塞了活性炭的微小通道,从而影响了载铁量以及砷去除率(图 5)。滴加速度过慢时,则制备速率过慢。本实验选择 KBH_4 滴加速度为 $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.6 吸附剂制备时铁盐浸泡活性炭不同时间对其除砷率的影响

用铁盐浸泡活性炭的目的是使铁离子进入到活性炭的内部,随后滴加还原剂使其扩散到内部并原位还原铁离子成纳米铁。在与砷溶液接触时发生一

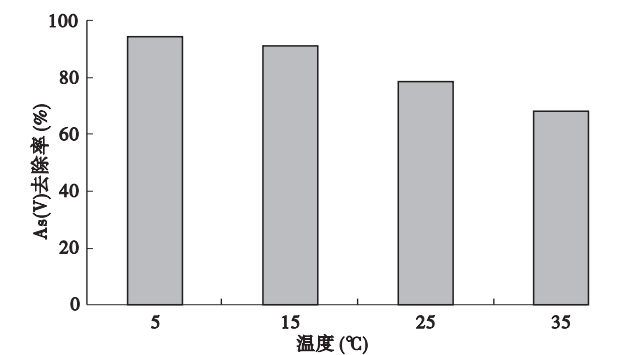


图 4 反应温度对 As(V) 去除率的影响
Fig.4 Effect of temperature on the As(V) removal

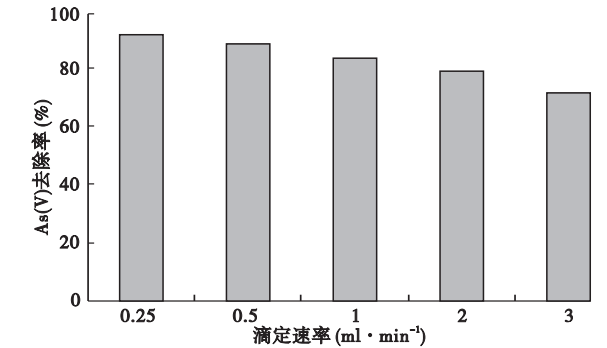


图 5 KBH_4 滴加速度对 As(V) 去除率的影响
Fig.5 Effect of KBH_4 titration speed on the As(V) removal

系列的反应后将其吸附去除。为使活性炭内部也负载适量的纳米铁,本实验首先把活性炭浸泡在饱和的硫酸亚铁溶液中,为避免反应过程中生成的铁单质堵塞活性炭表面的微小通道入口,浸泡完毕后,再加入一些无氧水来稀释铁溶液至一定浓度。实验发现,浸泡时间 30 min 时,除砷效果较好,增加浸泡时间载铁量没有明显的增长,故本实验选定浸泡时间为 30 min(图 6)。

2.7 反应平衡时间对砷去除率的影响

当所用的还原剂滴加入铁盐溶液后,因无机化学反应很快,此时液相中的反应也几乎同时完成。但活性炭微粒内部的化学反应仍在进行:这是因为浸泡时扩散到活性炭内部的铁离子不如液相中的 Fe^{2+} 被还原的机会多,靠近表面的铁离子比靠近中心的铁离子优先被还原;而且随着微小孔道内的铁离子被还原成铁单质后,就会占用一定的通道空间,这样就使得还原剂更难进入活性炭的较深位置。结果就是越靠近活性炭的最深层的铁离子越难被还原成铁单质,故本实验在所有的还原剂加入后,再平衡

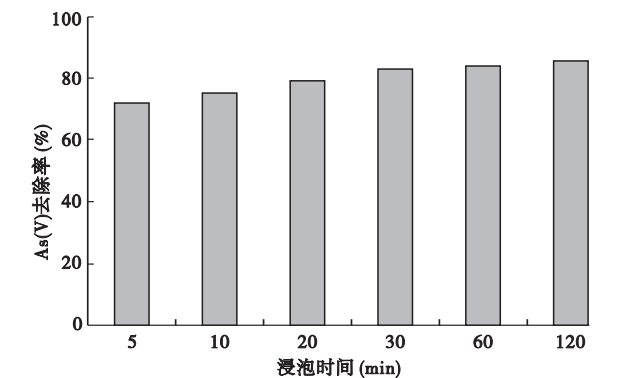


图 6 活性炭在铁盐浸中泡时间对 As(V) 去除率的影响
Fig.6 Effect of the time of activated carbon soaked in ferrous salt solution on the As(V) removal

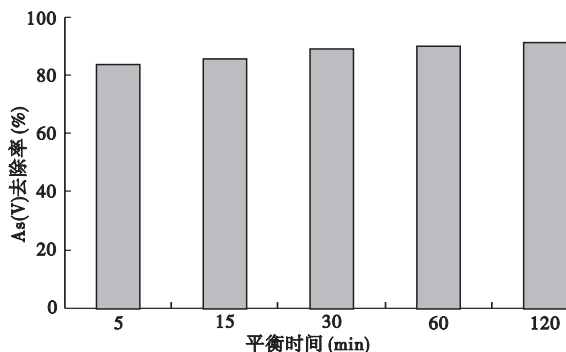


图7 反应平衡时间对As(V)去除率的影响

Fig.7 Effect of the time of reaction equilibrium on the As(V) removal

一定时间使活性炭内部的铁离子充分被还原。

实验发现,平衡时间超过30 min后,其除砷率并无明显区别(图7),这可能是还原剂可在短时间内扩散到活性炭的最深层,或者是最后生成的纳米铁量很少以致被本实验误差所掩盖。

实验中还发现,随着平衡时间的延长,搅拌磁子对颗粒活性炭的磨损破碎作用就越大,这是因为磁子是靠反应容器三口瓶的瓶底来支撑磁子的,磁子的转动不可避免的要与颗粒活性炭接触,从而产生摩擦,客观上对活性炭产生了“研磨”的作用。所以本实验平衡时间为30 min,即考虑到反应需要平衡又避免因“研磨”时间过长而破坏吸附剂。

3 结 论

室温时采取活性炭粒径为20~40目、 KBH_4 的滴加速率为 $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、活性炭经铁盐为质量浓度为6.9%的硫酸亚铁浸泡30 min,反应平衡时间为30 min时所制备的负载型纳米铁吸附剂除砷效果最好,去除率最高为98%。

参考文献

- 朱慧杰,贾永锋,姚淑华,等. 2009. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中As(Ⅲ)的研究. 环境科学, **30**(6): 85-89.
- 张 环,金朝晖,韩 璐,等. 2006. 负载型纳米铁化学反硝化法去除硝酸盐氮的研究. 中国给水排水, **22**(15): 83-88.
- Bhandari N, Reeder RJ, Strongin DR. 2011. Photoinduced oxidation of arsenite to arsenate on ferrihydrite. *Environmental*

Science & Technology, **45**: 2783-2789.

- Chiharu T, Yohei Y, Hajime K, *et al.* 2010. Sorption mechanisms of arsenate during coprecipitation with ferrihydrite in aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, **44**: 638-643.
- Driehaus W, Jekel M, Hildebrandt U. 1998. Granular ferric hydroxide-A new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *Journal of Water Services Research and Technology-Aqua*, **47**: 30-35.
- Gu ZM, Fang J, Deng BL. 2005. Preparation and evaluation of GAC-Based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science & Technology*, **39**: 3833-3843.
- Guo X, Chen F. 2005. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environmental Science & Technology*, **39**: 6808-6818.
- Jia Y, Xu L, Wang X, *et al.* 2007. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**: 1643-1654.
- Jia Y, Xu L, Fang Z, *et al.* 2006. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, **40**: 3248-3253.
- Kanel SR, Grenèche JM, Choi H. 2006. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science & Technology*, **40**: 2045-2050.
- Kanel SR, Manning B, Charlet L, *et al.* 2005. Removal of arsenic(Ⅲ) from groundwater by nanoscale zero valent iron. *Environmental Science & Technology*, **39**: 1291-1298.
- Lackovic JA, Nikolaidis NP, Dobbs GM. 2000. Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. *Environmental engineering Science*, **17**: 29-39.
- Ramaswami A, Tawachsupha S, Isleyen M. 2001. Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters. *Water Research*, **35**: 4474-4479.
- Su CM, Puls RW. 2001. Arsenate and arsenite removal by zero valent iron: Kinetics redox transformation and implications for in situ groundwater remediation. *Environmental Science & Technology*, **35**: 1487-1492.
- Zhang Y, Yang M, Dou XM, *et al.* 2005. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: Role of surface properties. *Environmental Science & Technology*, **39**: 7246-7253.

作者简介 朱慧杰,男,1972年生,博士,副教授。主要从事水处理技术及污染生态学研究。E-mail: zhuhuijie@yahoo.cn
责任编辑 魏中青