

# 载铁 ( $\beta$ FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂去除地下水 As(V) 的研究

郭学军, 陈甫华\*

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

**摘要:** 制备了一种载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂, 球珠孔隙度大, 强度好, 活性成分铁的载入量可高达 360 mg/mL (质量分数达 50%), 活性好. 研究表明, 当铁含量为 220 mg/mL 时, 该吸附剂对 As(V) 的最大吸附量为 15.6 mg/mL (33.2 mg/g), Langmuir 和 Freundlich 方程能很好地描述吸附等温线. 吸附速度较快, 10h 可达到吸附平衡, 吸附动力学符合 Lagergren 二级方程.  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  干扰离子均不影响砷的去除. 柱吸附实验表明, 空床停留时间为 5.9 min, 进水 As(V) 浓度为 500  $\mu\text{g/L}$  时, As(V) 的穿透体积为 5 000 BV. 吸附剂可以用 1.5 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> NaOH 再生, 洗脱和再生效率可达 90% 以上. 活性成分  $\beta$  FeOOH 形态稳定, 柱操作和再生时铁无溶出. 吸附剂制备方法简单, 新颖, 对地下水和饮用水砷去除具有较好的应用前景.

**关键词:** 载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂; As(V); 吸附; 地下水

中图分类号: X703; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0066-07

## Elimination of As(V) by Bead Cellulose Adsorbent Loaded with Fe ( $\beta$ FeOOH) from Groundwater

GUO Xue-jun, CHEN Fu-hua

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** A new adsorbent, bead cellulose impregnated with Fe oxide hydroxide ( $\beta$  FeOOH) was prepared, which is porous and has excellent mechanical properties. The content of iron, the reactive center of the adsorbent was 360 mg/mL at the most (50% in mass). Batch sorption experiments show that the adsorbent had 15.6 mg/mL (33.2 mg/g) of As(V) maximum sorption while the iron content was 220 mg/mL. The adsorbent had good kinetic property for arsenate and the adsorption equilibrium reached in 10h. The sorption kinetic data can be described by Lagergren pseudo-second order rate equation. The addition of chloride, sulfate and silicate did not affect the arsenic adsorption. The column experiment indicated that the breakthrough bed volume was 5 000 BV while influent As(V) concentration was 500  $\mu\text{g/L}$  and empty contact time was 5.9 min. The spent adsorbent can be regenerated eluting with 1.5 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> NaOH solutions, and the desorption and regeneration process were more than 90%. The FeOOH was chemically stable during the column adsorption and regeneration. The preparation method is simple and innovative. The adsorbent has good future applying for the arsenic removal from groundwater and drinking water.

**Key words:** spherical cellulose impregnated with Fe hydroxide ( $\beta$  FeOOH); arsenate; adsorption; groundwater

砷是最毒的元素之一, 位居污染有毒元素黑名单之首<sup>[1]</sup>. 近年来, 地下水砷的污染引起了全世界的关注<sup>[2]</sup>. 因为饮用高砷地下水, 孟加拉全境 700 万人受砷的风险胁迫<sup>[3]</sup>. 中国台湾、新疆和内蒙局部地区地下水砷含量也严重超标<sup>[4]</sup>. 欧盟和美国已经重新制定饮用水砷的卫生标准, 砷最高允许浓度从 50  $\mu\text{g/L}$  下降到 10  $\mu\text{g/L}$ <sup>[5]</sup>. 新标准的制定对饮用水砷的去除技术和工艺提出了更高的要求.

吸附法是饮用水中砷去除的有效方法之一. 用各种金属氧化物包括稀土元素氧化物如镧、铈和铈氧化物, 铁的氧化物如针铁矿、赤铁矿和无定形氢氧化铁等去除砷的研究都已有报道<sup>[6-10]</sup>, 但这些氧化物大都不具备良好的孔结构, 难应用于固定床. 地下

水中砷酸根和亚砷酸根离子都有一定比例的存在, 上述吸附剂大都不能有效去除亚砷酸根离子, 因此当用它们去除砷时, 必需预氧化过程如用氯和高锰酸钾氧化等, 增加了操作难度和费用. 德国的一项专利是将铁的氢氧化物造粒得到粒状除砷吸附剂, 但它不耐磨, 且在柱操作过程中容易结块<sup>[11]</sup>. 将各种吸附载体载入铁、铜、钴、铈等配位中心, 提高吸附砷的选择性和吸附容量, 是现今吸附除砷技术的要点<sup>[12-16]</sup>.

棉纤维是天然可再生材料, 载体亲水性好, 孔隙

收稿日期: 2004-07-26; 修订日期: 2004-10-13

基金项目: 南开大学-天津大学联合研究项目

作者简介: 郭学军 (1975 ~), 男, 博士研究生, E-mail: guoxj21@yahoo.com.cn

\* 联系人, E-mail: chenfuhua2003@yahoo.com

度大,已广泛用作生物活性材料,用来吸附和分离氨基酸、蛋白质和核酸,以及去除水中的重金属等<sup>[17]</sup>. 笔者利用棉纤维素球做载体,制备成载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维素吸附剂.该吸附剂主要活性成分为 $\beta$ 型羟基氧化铁( $\beta$ -FeOOH, Akaganeite-type),铁的吸附活性好,含量可达50%(干重),与现有文献报道比较,是其他有关吸附剂的5~10倍<sup>[18~22]</sup>.通过测量砷的X-射线吸收边精细结构,表明吸附反应没有改变砷的氧化还原价态.As(V)和As(III)均以内配位方式与吸附剂活性组分结合,且砷氧四面体和铁氧八面体的主要结合方式为双齿双核角配位.吸附剂的制备方法简单,具有良好的机械强度和耐磨性能,且与相关吸附剂相比成本低廉.

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料与仪器

载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维素吸附剂由实验室制备.磷酸根离子储备液:准确称取10.6020g分析纯 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M 424.08)于烧杯中,加200 mL去离子水溶解,稀HCl调节pH至7.0,定容至250 mL,此储备液含As(V)为 $100\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .试验中根据不同的需要将此储备液稀释成不同的浓度.其它化学试剂为分析纯或优级纯.所有玻璃器皿在使用前用15%的硝酸溶液浸泡24h以上,分别用自来水和去离子水冲洗数次.砷化氢发生-原子荧光分光光度计(AFS230, Beijing, Haiguang Co.)用于砷的测定,仪器检测限为 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ ,线性相关系数 $R^2 \geq 0.999$ <sup>[23]</sup>.环境扫描电子显微镜(荷兰philips, XL30ESEM)用来观察吸附剂形态,X-射线衍射分析仪(日本岛津理学电机, D/Max-2500)用来分析吸附剂的铁形态.

### 1.2 实验方法

(1)棉纤维素球珠的制备 脱脂棉16.0g(河南焦作市卫生材料厂)浸于400 mL 20%(质量浓度)的氢氧化钠水溶液2h,压榨挤干至75g左右(压榨比为4:1),得到碱纤维素,室温下老化2~3d,加入8 mL  $\text{CS}_2$ ( $\text{CS}_2 = \text{棉纤维素}(\text{g})/2$ ),密封,室温下150r/min振荡4~10h,得到橙红色粘胶,加入100 mL 6% NaOH水溶液,搅拌3~5h可得酯化均匀的粘胶液.粘胶液不能长久放置.于500 mL三口瓶中加入200 mL 泵油-氯苯分散介质(泵油:氯苯=2:1),0.4g油酸钾,50 mL上述粘胶液,200~250 r/min搅拌30 min,30~60 min内缓慢升温至90℃,保温2h,停止搅拌,滤出分散介质(分散介质可以多

次重复使用),热水洗制得的棉纤维素球珠至白色.用标准筛收集20~60目纤维素球珠,去离子水中保存.

载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维素吸附剂是在搅拌条件下滴加碱液,铁盐经分散、水解使含铁活性成分连续多次载入棉纤维素球珠,再经洗涤、碱稳定而制得,并于去离子水中保存.载铁次数不同,可得到不同铁含量的载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维素吸附剂.

(2)吸附等温实验 取1 mL铁含量分别为33.5, 83.6, 134, 176和220 mg/mL的载铁( $\beta$ -FeOOH)棉纤维素吸附剂球珠置于250 mL的锥形瓶中,分别加入1~50 mmol/L不同浓度的As(V)溶液50 mL,在 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 和150r/min下振荡吸附,每隔一定时间用数滴稀HCl或稀NaOH调节pH,至溶液pH稳定为 $7.0 \pm 0.1$ .24h后,倾出上清液.含砷吸附剂球珠经浓的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$ - $\text{HNO}_3$ 消化,梯度稀释,用氢化物发生-原子荧光分光光度计测定适宜稀释液中砷的含量,得到不同As(V)初始浓度下不同铁含量吸附剂对砷的吸附量,并用差减法求得平衡液浓度.吸附等温线Langmuir和Freundlich方程模拟.

(3)载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维素吸附剂去除As(V)的吸附动力学 取1 mL铁含量为220 mg/mL的载铁( $\beta$ -FeOOH)球形纤维素吸附剂置于500 mL圆底烧瓶中,加入250 mL起始浓度分别为7.5 mg/L和30 mg/L的As(V)溶液,在 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 和250r/min下搅拌吸附.溶液起始pH为7.0.隔一定时间取1 mL上清液,适度稀释,测定适宜稀释液砷的含量,得到上清液砷含量随时间变化曲线.用Lagergren二级方程模拟,经积分、转换得到方程(1)和(2):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{v_0} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (1)$$

$$v_0 = k_2 \cdot q_{eq}^2 \quad (2)$$

其中, $t$ 为时间(h), $q_t$ 为 $t$ 时间吸附量(mg/mL), $q_{eq}$ 为平衡时的吸附量(mg/mL), $k_2$ 为准二级方程起始速率常数 $[\text{mL} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}]$ , $v_0$ 为起始吸附速率 $[\text{mg} \cdot (\text{mL} \cdot \text{h})^{-1}]$ .

(4)pH对载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维素吸附剂去除As(V)的影响 取1 mL铁含量为220 mg/mL的载铁( $\beta$ -FeOOH)棉纤维素球珠置于250 mL锥形瓶中,加入50 mL浓度为300 mg/L的As(V)溶液,在 $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 和150r/min下振荡吸附,

溶液 pH 每隔一定时间用几滴稀 HCl 或稀 NaOH 调节,至溶液 pH 稳定为各设定值(pH 4~11).24h 后,上清液经梯度稀释,测定适宜稀释液中砷的含量,求得不同 pH 下吸附剂对 As(V) 的去除率.

(5) 干扰离子对载铁( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂除 As(V) 的影响 取 1 mL 铁含量为 220 mg/mL 的载铁( $\beta$  FeOOH) 棉纤维素球珠置于一系列 250 mL 锥形瓶中,分别加入 25 mL As(V) 溶液和各干扰离子溶液( $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ),使 As(V) 和干扰离子的起始浓度都为 2 mmol/L,在 25 °C ± 1 °C 和 150 r/min 下振荡吸附,溶液 pH 每隔一定时间用几滴稀 HCl 或稀 NaOH 调节,至溶液 pH 稳定为 7.0 ± 0.1.24h 后,倾出上清液,梯度稀释,测定适宜稀释液中砷的含量,求得不同干扰离子存在下吸附剂对 As(V) 的去除率.

(6) 载铁( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂的静态再生 取 1 mL 铁含量分别为 60、130 和 180 mg/L 的载铁( $\beta$  FeOOH) 棉纤维素吸附剂球珠置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 37.5 mg/L 的 As(V) 溶液,在 25 °C ± 1 °C 和 150 r/min 振荡下进行吸附,溶液 pH 用稀 HCl 或稀 NaOH 调节至 pH 稳定为 7.0 ± 0.1.24h 后,倾出上清液,测定上清液砷浓度.含砷吸附剂中再加入 50 mL 6% NaOH 解吸液,25 °C ± 1 °C 下 150 r/min 振荡解吸 24h.倾出解吸液,用去离子水洗涤球珠至中性.重复上述吸附和解吸过程 2 次.测定 3 次吸附 As(V) 的去除率和平均解吸率.

(7) 载铁( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂去除 As(V) 的柱实验 取 12 mL 铁含量为 220 mg/mL 的载铁纤维素湿球填充于内径 10 mm,柱高 400 mm 的玻璃柱中(柱底填充 1 cm 玻璃棉).As(V) 污染的地下水由天津蓟县某地下水为原水背景,加入 As(V) 标液至 As(V) 浓度为 500 μg/L,再加数滴盐酸,调节进水 pH 至 7.0.进水自吸附柱顶端流入,流速为 1.5 m/h,空床接触时间为 5.9 min.每隔一定时间取一定体积流出液测定 As(V) 的浓度.

## 2 结果和讨论

### 2.1 载铁( $\beta$ FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂的形态观察和 X 射线衍射图谱

载铁( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂的环境扫描电镜照片如图 1 所示.由图 1 可知,球珠呈光滑完整的圆球形(为了固定样品,球珠沾了少许粘胶).图 2 为吸附剂的 X 射线衍射图谱.衍射图谱分析表明,

吸附剂活性成分铁的形态为铁的氢氧化物,主要为  $\beta$  型羟基氧化铁( $\beta$  FeOOH, Akaganeite-type).

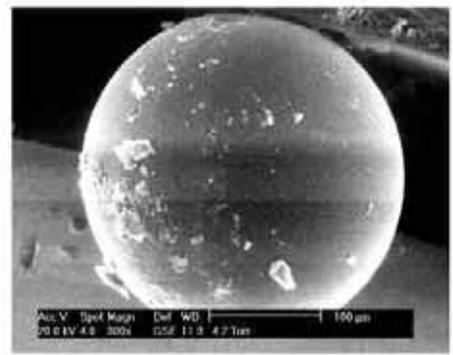


图 1 载铁( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂的环境扫描电镜(ESEM)照片

Fig.1 ESEM micrograph of bead cellulose adsorbent loaded with Fe( $\beta$  FeOOH)

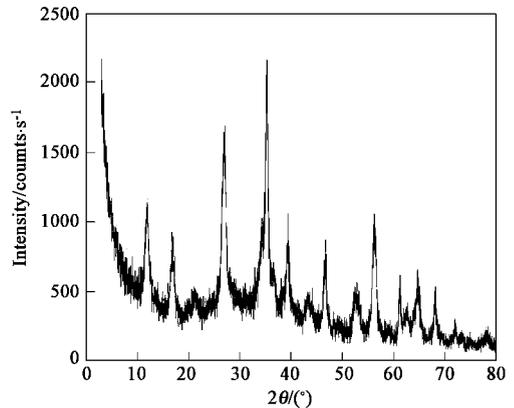


图 2 载铁( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X ray diffraction patterns of bead cellulose adsorbent loaded with Fe( $\beta$  FeOOH)

### 2.2 载铁( $\beta$ FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂的最高载铁量

实验表明,球形棉纤维素的饱和载铁量为 360 mg/mL (501 mg/g, 干重),此时球珠干密度为 0.718 g/mL,湿球孔隙度为 63.8%.表 1 列出了几种有关吸附剂的最高载铁量.由表 1 可知,载铁( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂的最高载铁量是配位体-载铁(III) 棉纤维素球吸附剂的 8 倍,是其他吸附剂的 5~10 倍.

### 2.3 吸附等温曲线

不同铁含量的载铁( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂对 As(V) 的吸附等温曲线如图 3 所示.表 2 为 Langmuir 和 Freundlich 方程模拟吸附等温线的结果.除 No.1 的 Freundlich 方程模拟  $R^2$  值为 0.74 以外,其它处理的 Langmuir 和 Freundlich 拟合相关

系数  $R^2$  值都大于 0.90, 表明 Langmuir 和 Freundlich 方程可以较好的表述吸附剂对 As(V) 的吸附. 表 3 列出了不同铁含量的吸附剂密度、体积比最大吸附量 ( $\text{mg}/\text{mL}$ ) 和质量比最大吸附量 ( $\text{mg}/\text{g}$ ).

表 1 不同除砷吸附剂的最高载铁量的比较

载体基质	最高含铁量/ %	铁形态	参考文献
载铁 ( $\beta$ FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂	50	$\beta$ FeOOH	本论文
聚苯乙烯磺酸基	9~12	FeOOH	[18]
聚苯乙烯赖氨酸- $\text{N}^{\circ}$ , $\text{N}^{\circ}$ -乙酰乙酰胺基	5	Fe(III)	[19]
聚 HIPE	7~9	Hydrous Fe oxides	[20]
砂子	0.1~0.2	Hydrous Fe oxides	[21]
砂子	2~3	Hydrous Fe oxides	[22]
功能基化球形棉纤维素	6	Fe(III)	[24]

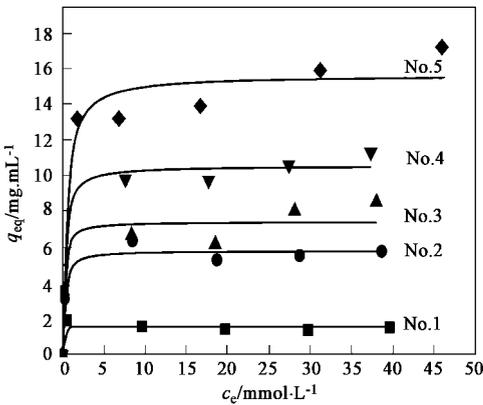


图 3 不同铁含量的载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂对 As(V) 的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms for As(V) by bead cellulose adsorbents loaded with different Fe( $\beta$  FeOOH) content

表 2 不同铁含量的载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂的吸附等温线模拟参数

Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption constants for As(V) by bead cellulose adsorbents loaded with different Fe( $\beta$  FeOOH) content

编号	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$b$	$Q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$
No. 1	1.56	0.91	1.83	0.74		
No. 2	4.76	5.82	0.97	4.12	9.6	0.93
No. 3	6.39	7.43	0.93	4.65	6.56	0.97
No. 4	4.00	10.5	0.99	6.02	5.61	0.98
No. 5	2.29	15.6	0.96	11.7	11.5	0.98

由表 3 可知, 每 mL 吸附剂对 As(V) 的最大吸附量随着吸附剂载铁量的增加而增加, 当载铁量从

33.5  $\text{mg}/\text{mL}$  (260  $\text{mg}/\text{g}$ ) 增至 220  $\text{mg}/\text{mL}$  (468  $\text{mg}/\text{g}$ ) 时, 吸附剂对 As(V) 的最大吸附量从 1.56  $\text{mg}/\text{mL}$  升高到 15.6  $\text{mg}/\text{mL}$ . 吸附剂密度随着载铁量的升高而增加, 由 No.1 至 No.5, 球珠干密度从 0.129  $\text{g}/\text{mL}$  增至 0.47  $\text{g}/\text{mL}$ . 每 g 吸附剂对 As(V) 的饱和吸附量随铁含量的增加也呈递增趋势. 载铁量在 33.5 ~ 220  $\text{mg}/\text{mL}$  范围内, 铁活性中心都保持了较高的吸附活性.

表 3 不同铁含量的载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂的密度和饱和吸附量

Table 3 Density and  $Q_{\text{max}}$  for bead cellulose adsorbents loaded with different Fe( $\beta$  FeOOH) content

编号	密度		Fe 含量		As(V) 饱和吸附量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
	$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	
No. 1	0.129	33.5	260	1.56	12.1
No. 2	0.226	83.6	370	5.82	25.8
No. 3	0.300	134	447	7.43	24.8
No. 4	0.400	176	440	10.5	26.3
No. 5	0.471	220	468	15.6	33.2

### 2.4 载铁 ( $\beta$ FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂对砷的吸附动力学

图 4 为载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂对 As(V) 的去除率随时间变化曲线. 按照 Lagergren 二级方程式 (3) 进行拟合, 结果示于图 5. 表 4 列出了不同初始浓度下线性模拟所得参数, 包括初始吸附速率  $v_0$ 、平衡吸附量  $q_{\text{eq}}$  和相关度  $R$ . 载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂对 As(V) 的吸附去除符合 Lagergren 二级方程, 在 7.5  $\text{mg}/\text{L}$  和 30  $\text{mg}/\text{L}$  2 个初始浓度下, 相关度  $R$  都达 0.99. 在高起始浓度下, 吸附 2h 就达到平衡, 平衡吸附量为 2.09  $\text{mg}/\text{mL}$ . 低起始浓度下的起始吸附速率为 0.405  $\text{mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$ ,

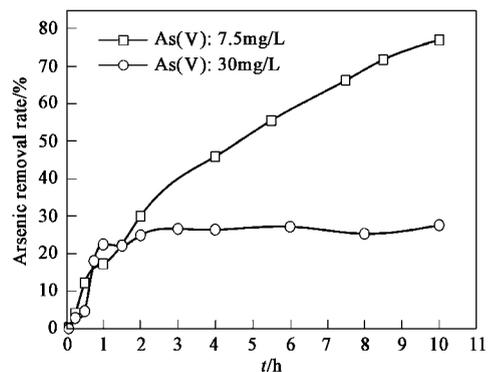


图 4 载铁 ( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂对 As(V) 的吸附动力学

Fig.4 Kinetics of As(V) adsorption by bead cellulose adsorbents loaded with Fe( $\beta$  FeOOH)

远小于高浓度下的起始吸附速率 7.58 mg/(mL·h).高起始浓度下,吸附 2h 即达平衡;低起始浓度下,吸附速度相对较慢,10h 后才基本达到平衡.2 个起始浓度下,起始 2h As(V) 去除速度较快,以后速度减缓.随着时间的延长,一方面溶液中砷浓度的降低会导致吸附速率减慢;另一方面,吸附剂表面的吸附位点随时间延长逐渐被占领,溶液中砷只有扩散到吸附剂内部才能被吸附,这也会减缓 As(V) 吸附速率.同时,砷的吸附会导致体系的 pH 有所升高,而体系 pH 的升高将不利于砷的吸附.

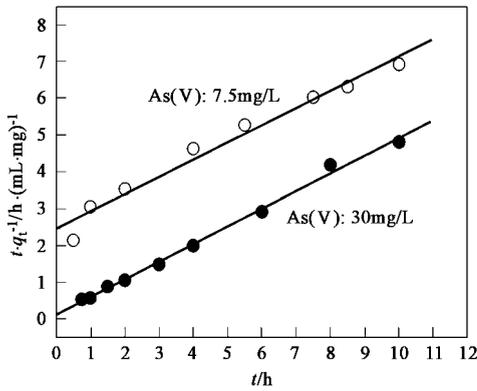


图 5 载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂对 As(V) 的吸附动力学的转换 (t-t/q<sub>t</sub>)

Fig. 5 Transformation with t and t/q<sub>t</sub> for kinetics of As(V) adsorption by bead cellulose adsorbents loaded with Fe(β-FeOOH)

表 4 吸附动力学二级方程模拟参数

Table 4 Coefficients of a pseudo-second-order kinetic model fitting of As(V) adsorption kinetics

c <sub>0</sub>	v <sub>0</sub>	q <sub>eq</sub>	k <sub>2</sub>	R
/ mg·L <sup>-1</sup>	/ mg·(mL·h) <sup>-1</sup>	/ mg·L <sup>-1</sup>	/ mL·(mg·h) <sup>-1</sup>	
7.5	0.405	2.14	0.09	0.986
30	7.58	2.09	1.74	0.998

### 2.5 pH 对载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂去除 As(V) 的影响

pH 对载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂去除 As(V) 的影响如图 6 所示.即使在 As(V) 为 300 mg/L 的高起始浓度下,pH 中性附近吸附剂对 As(V) 的去除率依然超过 75%.As(V) 的去除率随体系 pH 升高而降低.实验条件下,当 pH 从 4 升高到 11 时,吸附剂 As(V) 的去除率从 96.2%(pH = 4) 持续下降至 52.6%(pH = 11).吸附剂吸附 As(V) 的最佳 pH 范围为 4~5.As(V) 的形态受 pH 值影响很大,砷酸根离子在不同的 pH 范围对应的主要化学形态如下:H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>(pH 0~2),H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>

(pH 3~6),HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(pH 7~11),AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>(pH 12~14).当 pH 显弱酸性时,As(V) 以 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形态为主,更容易被载铁纤维素吸附剂的活性成分 β-FeOOH 吸附.当 pH 升高时,溶液中负电荷数高的砷离子形态(HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 比重增加,同时,体系 pH 升高使吸附剂表面负电荷增加,它们之间的静电斥力将导致 As(V) 难于被吸附剂表面吸附.笔者的研究结果与已有研究结果是一致的<sup>[10]</sup>.

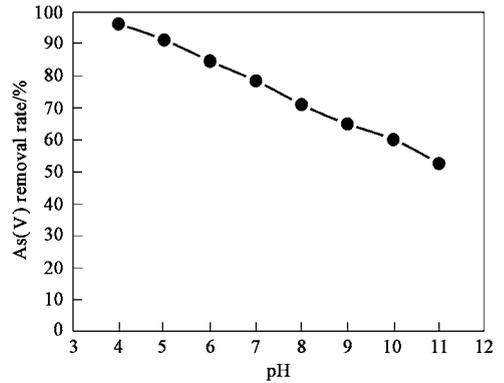


图 6 pH 对吸附剂去除 As(V) 的影响

Fig. 6 Effect of pH on As(V) removal by bead cellulose adsorbents loaded with Fe(β-FeOOH)

### 2.6 干扰离子对载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂去除 As(V) 的影响

溶液中 As(V) 起始浓度为 2 mmol/L,干扰离子的浓度与 As(V) 相同,固液比为 1:50,平衡时上清液 pH 为 7.0.干扰离子对载铁(β-FeOOH)球形纤维素吸附剂去除 As(V) 的影响如图 7 所示.在实验条件下,没有干扰离子时,As(V) 的去除率为 91%.溶液中含 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 时,As(V) 的去除率与对照相比差异不显著,表明 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不影响 As(V) 的去除.PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 显著影响 As(V) 的去除,体系中含同等浓度的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 时,As(V) 的去除率下降至 78%.吸附剂的活性成分 β-羟基氧化铁吸附 As(V) 主要以内配位为主(Linda,2004),反应模型为:  

$$-Fe-OH + As(V) \rightleftharpoons -Fe-As(V) \quad K_{As(V)}$$
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 也可以与 β-羟基氧化铁表面以内配位方式结合,竞争吸附位点,反应模型如下:



实际地下水中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的浓度较上述低,一般为 0.01~2 mg/L,对足够量吸附剂去除 As(V) 的影响将会减少.

### 2.7 载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂的再生

图 8 为不同铁含量的载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂对 As(V) 再生吸附的结果,以及 3 次

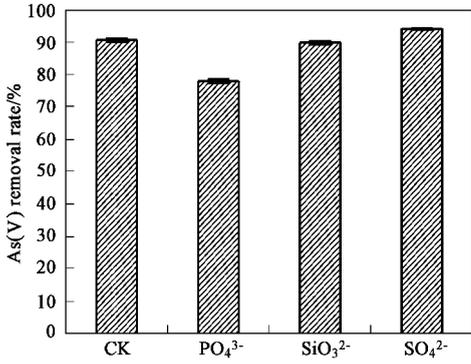


图 7 干扰离子对吸附剂除 As(V) 的影响

Fig. 7 Effect of competing anions on As(V) removal by bead cellulose adsorbents loaded with Fe( $\beta$  FeOOH)

解吸 As(V) 的平均洗脱率. 其中 No.1 至 No.3 的铁含量分别为 60、130 和 180 mg/L, 固液比为 1:50, As(V) 的起始浓度为 37.5 mg/L. 实验条件下, 与第 1 次初次相比, No.1 ~ No.3 的 2 次再生吸附 As(V) 的去除率都没有显著降低, 去除率达 97% ~ 99%. 用 6% 的 NaOH 溶液洗脱(Des.) 再生 3 次, No.1 ~ No.3 的平均洗脱率为 93% ~ 95%. 洗脱 3 次后, 低倍显微镜观察没有发现不完整或破损小球, 表明吸附剂具有良好的耐磨性和机械强度. 洗脱再生中铁无溶出, 吸附剂用 6% 的 NaOH 溶液浸泡 90d 后, X 射线衍射分析表明铁的形态没有发生变化. 洗脱再生实验表明吸附剂的铁形态稳定, 具有良好的洗脱再生性能.

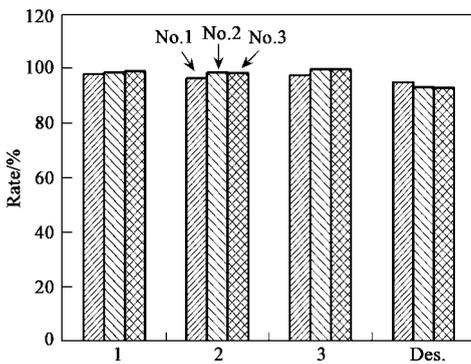


图 8 吸附剂的再生后对 As(V) 的去除

Fig. 8 The removal rate of As(V) by bead cellulose adsorbents loaded with Fe( $\beta$  FeOOH) after regeneration

### 2.8 载铁( $\beta$ FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂去除 As(V) 的柱实验

进水 pH 为 7.0, 流速为 1.5 m/h, 空床接触时间为 5.9 min 条件下, 载铁( $\beta$  FeOOH) 球形纤维素吸附剂对 As(V) 的柱实验流出曲线如图 9 所示. 按照 WHO 推荐的饮用水砷卫生标准 10  $\mu$ g/L, 载铁纤维素球珠去除 As(V) 的穿透点床体积为 5 000 倍空床体积, 穿透容量为 5.2 mg/g; 如按现行中国饮用水砷卫生标准 50  $\mu$ g/L, 吸附剂去除 As(V) 的穿透点床体积则高达 8 500 倍空床体积, 穿透容量为 8.6 mg/g. 进出水常见离子浓度如表 5 所示, 表明吸附剂基本不改变地下水中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 等常见阴阳离子的浓度, 且吸附剂中的铁无泄漏. 与进水相比, 出水 pH 升高 0.4 个单位, 依然完全符合饮用水标准. 流出液 F<sup>-</sup> 浓度较进水有所降低, 表明吸附剂对 F<sup>-</sup> 有一定的吸附. 表 6 比较了载铁( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素与文献报道的几种吸附剂去除 As(V) 时的柱实验参数和穿透时的空床体积. 载铁( $\beta$  FeOOH) 球形棉纤维素吸附剂有着强阴离子交换树脂和载铁砂无可比拟的去除 As(V) 的性能. 即使在相当于载铁大孔磺酸基聚苯乙烯树脂 10 倍的进液浓度下(500  $\mu$ mol/L), 载铁球形棉纤维素吸附剂对 As(V) 的穿透点床体积依然超过载铁大孔磺酸基聚苯乙烯树脂. 总体上, 载铁球形棉纤维素吸附剂去除 As(V) 的性能优于所列文献中的相关吸附剂.

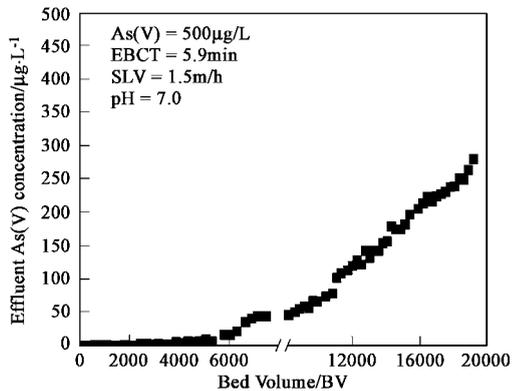


图 9 载铁球形纤维素吸附剂对 As(V) 的柱实验流出曲线

Fig. 9 Performance of bead cellulose adsorbents loaded with Fe( $\beta$  FeOOH) in As(V) removal of column test

表 5 进出水背景离子的浓度/ mg·L<sup>-1</sup>

Table 5 The concentration of background anions from influent and effluent solution / mg·L<sup>-1</sup>

离子	pH	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	F <sup>-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe
进水	7.0	6.4	339	6.7	15.2	未检出	0.52	10.1	66.8	40.5	0.03
出水	7.4	5.8	340	6.7	15.5	未检出	0.30	9.2	67.5	39.8	0.03

表 6 几种吸附剂去除 As(V) 的柱实验条件和穿透体积比较

Table 6 Comparison of column experiment conditions and breakthrough volume for As(V) removal by different adsorbents

吸附剂类型	进水 As(V) 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	空床接触时间/min	穿透体积( $10\mu\text{g}/\text{L}$ )/BV	参考文献
载铁聚 HIPE	50	30	300	[20]
载铁聚苯乙烯树脂	50	25	55	[20]
载铁大孔磺酸基聚苯乙烯树脂	50	3.1	4000	[18]
强阴离子交换树脂	200	4	300	[18]
载铁砂	1000	50	165	[25]
载铁沸石	1000	15.5	235	[12]
载铁( $\beta\text{-FeOOH}$ )球形纤维素	500	5.9	5000	本文

## 参考文献:

- [1] WHO. Toxic effects of arsenic in humans. 1999, In: [www.who.int/pelr-super/Oth.lect/Arsenic/series4/002.htm](http://www.who.int/pelr-super/Oth.lect/Arsenic/series4/002.htm)
- [2] Mainstream. Arsenic Rule[J]. AWWA, 2001, **45**:2.
- [3] Nickson R, *et al.* Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [J]. Nature, 1998, **395**:338.
- [4] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**:517~568.
- [5] EPA. Report on the Expert Panel on Arsenic Carcinogenicity: Review and Workshop [R]. Washington DC: National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, 1997.
- [6] Tokunaga S, Wasay S A, Park, S W. Removal of arsenic(V) ion from aqueous solutions by lanthanum compounds [J]. Water Science and Technology, 1997, **35**(7):71~78.
- [7] Suzuki T S, Bomani J O, Matsunaga H, Yokoyama T. Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic [J]. Reactive & Functional Polymers, 2000, **43**:165~172.
- [8] Appelo C A J, Weiden V D, Tournassat C, Charlet L. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**:3096~3103.
- [9] Jain A, Raven K P, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**:1179~1184.
- [10] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**:344~349.
- [11] Driehaus W, Jekel M, Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water [J]. J. Water SRT Aqua., 1998, **47**:30~35.
- [12] Bonnin D, Tampa F. Method of removal arsenic species from an aqueous medium using modified zeolite minerals [P]. US: 006042731 A, 2000.
- [13] Muñoz J A, Gonzalo A, Valiente M. Arsenic adsorption by Fe(III)-loaded open-celled cellulose sponge. Thermodynamic and selectivity aspects [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**:3405~3411.
- [14] Manning B A, Goldberg S. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**:2005~2011.
- [15] Farquhar M L, Charnock J M, Livens F R, Vaughan D J. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**:1757~1762.
- [16] Fendorf S, Eick M J, Grossl P, Sparks D L. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. I. surface structure [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**:315~320.
- [17] Heinze T, Liebert T. Unconventional methods in cellulose functionalization [J]. Progress in Polymer Science, 2001, **26**:1689~1762.
- [18] De Marco M J, SenGupta A K, Greenleaf J E. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent [J]. Water Research, 2003, **37**:164~176.
- [19] Matsunaga H, Yokoyama T, Eldridge R J, Bolto B A. Adsorption characteristics of arsenic(III) and arsenic(V) on iron(III)-loaded chelating resin having lysine-N<sup>3</sup>, N<sup>6</sup>-diacetic acid moiety [J]. Reactive & Functional polymers, 1996, **29**:167~174.
- [20] Katsoyiannis I A, Zouboulis A I. Removal of arsenic from contaminated water by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials [J]. Water Research, 2002, **36**:5141~5155.
- [21] Benjamin M M, Sletten R S, Bailey R P, Bennet T. Sorption and filtration of metals using iron-oxide coated sand [J]. Water Research, 1996, **30**:175~182.
- [22] Lo S L, Jeng T H, Chin L H. Characteristics and adsorption properties of an iron coated sand [J]. Water Science and Technology, 1997, **35**:63~70.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 第四版 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 308~311.
- [24] 赵雅萍, 王军锋, 陈甫华. 载 Fe(III)-配位体交换棉纤维吸附剂对饮用水中砷(V)和氟联合去除的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, **24**:4~8.
- [25] Joshi A, Chaudhuri M. Removal of arsenic from ground water by iron-oxide-coated sand [J]. Journal of Environmental Engineering, 1996, **769**:769~771.