利用新型稀土铈铁复合吸附剂去除水体腐殖质的研究

张昱[1] , 杨敏[1] , 高迎新[1] , 黄霞[2] ,薛春芳[1]

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085 ; 2. 清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要:研究了稀土铈铁复合材料(CFA) 对水体中黄腐酸(FA) 的去除效能和作用机制.结果表明:CFA 在平衡 pH3.0 ~ 6.5 的范围内对 FA 的去除效果较好,吸附速度快,120 min 即达到平衡.水体中 FA 与砷酸根在 CFA 上有很强的竞争作用,当 FA 加入量为 5 mg/ L ~ 10 mg/ L 时,砷的饱和吸附量 Q_0 即丧失 40 % ~ 50 %,表明两者作用于材料相同的活性位点.吸附前后的红外谱图(FTIR) 揭示了 CFA 表面羟基在 FA 去除中起着重要作用.通过 Zeta 电位的测定得出材料的等电点为 5.6 ,因而 pH 偏酸性的条件有利于 FA 的去除.

关键词:富里酸;稀土材料;砷酸根;吸附剂;腐殖质

中图分类号:TU991.2 ; X703.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004) 01-0083-04

Removal of Humic Substances Using Cerium-Iron Adsorbent

ZHANG Yu[1] , YANG Min[1] , GAO Ying-xin[1] , HUANG Xia[2] , XUE Chun-fang[1]

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry , Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100085 , China ; 2. Department of Environmental Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 ,China)

Abstract: A rare earth metal inorganic adsorbent , cerium-iron adsorbent (CFA) , was developed , and its performance for fulvic acid (FA) removal was evaluated . Experimental results show that rare earth metal adsorbent had a relatively high adsorption capacity and good kinetic property for FA ion under the pH range of 3.0 ~ 6.5 , then the adsorption capacity decreased with the increase of pH . FA seriously inhibited the removal of arsenate , suggesting that the adsorption sites for As(V) and FA were similar . Fourier transform infrared (FTIR) spectra of CFA before and after FA adsorption demonstrated that M-OH groups plays an important role for FA removal . The pH_{icp} is 5.6 through the measure of Zeta potential .

Key words: fulvic acid ; rare earth metal materials ; arsenate ; adsorbent ; humic substances

腐殖物质(humic substances , HS) 是地球上分布最广的天然复杂、异相有机大分子的混合物,广布于土壤、沉积物和天然水体中.它是给水处理消毒过程中生成的消毒副产物的前驱体之一,同时环境水体中的腐殖物质与由于水体某些元素含量高而引起的地方性疾病(如地方性砷中毒,大骨节病等) 的发生直接相关[1,2].在腐殖质的研究中,被多数人采用的分级法是依照其溶解性分为 3 类:① 富里酸或称黄腐酸(fulvic acid , FA) ,可溶于酸、碱和中性介质的部分,在水体中以阴离子的形式存在;② 胡敏酸或称棕腐酸(HA) ,不溶于酸,溶于中性和碱性介质的部分;③ 腐黑酸或称胡敏素(HU) ,在任何 pH 下均不溶解的部分.目前人们研究较多的是 FA 和 HA,并常常称为腐植酸.有关去除水中腐殖质中可溶性的黄腐酸(或称为富里酸) 的主要方法是混凝法[3,4]和吸附法[5,6],活性炭、活性氧化铝、硅胶、氧化镁、方解石、尼龙、聚酰胺等都曾被用于 FA 的吸附[7],而采用稀土类复合材料去除水中 FA 的研究报道较少.

本研究组在饮水除砷高效材料铈铁复合材料(cerium-iron adsorbent , CFA) 研究工作中发现内蒙古高砷地下水中以阴离子形式存在的腐殖物质(TOC 为 10 mg/ L 左右) 对砷(As) 的去除有较大的干扰,因此利用 CFA 同样也可以对水中腐殖质高效去除.在前文利用 CFA 对饮用水中砷和氟进行去除效果和机理探讨的基础上[8,9],本文利用 CFA 对 FA 进行了去除效果和条件研究,并探讨了 FA 与砷酸根的竞争作用和 CFA 对 FA 的作用机制.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1) 铈铁复合吸附剂(CFA) 根据一定的化学计量比混合铈铁材料,控制一定反应条件进行水解和结晶反应,将产物洗涤,干燥,焙烧,研磨,制成铁

收稿日期:2003-01-17 ;修订日期:2003-03-24
基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(20207013)
作者简介:张昱(1973 ~) ,女,博士,助理研究员,主要研究方向为饮用水安全处置技术和环境微界面过程.

锈红色高效铈基吸附剂粉末,在干燥器中备用[10].

(2)腐殖质 由河南昌盛实业有限公司提供高纯度 FA:深棕黑色,味酸,无臭,易溶于水、乙醇、稀酸、稀碱和含水丙酮.元素组成为:C ≥54.82 %,H ≥2.29 %,O ≥41.14 %,N ≥0.66 %,S ≥1.09 %;数均分子量: M_r = 1032.将其配制成 1000 mg/L 的 FA 储备液,按不同需要稀释到一定浓度使用.

(3)其他试剂与仪器 Na_2HAsO_4, NaOH, HCl 等试剂均为分析纯.美国奥立龙 828 型 pH 计,日本岛津 UV-1601 型精密分光光度计,HZQ-C 型空气恒温振荡器,CS101-2A 型电热鼓风干燥箱,国产瑞丽 FAI 200 型原子荧光光度计,英国马尔文 Zetasizer 2000 型 Zeta 电位分析仪.

1.2 静态吸附试验

用蒸馏水配制一定浓度的 FA 或 As(Ⅴ)溶液,在各样品瓶中加入一定量的吸附剂,用盐酸和 NaOH 调节溶液的 pH 值.各样品在恒温振荡器中振荡所需的时间后(20 ℃,160 r/min),测定平衡后溶液的 pH 值,用中速滤纸过滤,进行水质分析.水中的测定采用离子选择电极法.测试指标:TOC 和 UV_{254},砷的测定采用原子荧光光度法.本试验包括溶液的 pH 值影响评价、吸附速度试验和黄腐酸与砷的竞争试验.

1.3 材料表征实验

(1)FTIR 表征 测试在 Perkin Elmer 公司的 system 2000 型 FTIR 光度计上进行,分辨率 2 cm^{-1},1∶100 KBr 压片法制样,室温.

(2)Zeta 电位测试 英国马尔文公司 Zetasizer 2000,在 0.05 mol/L 的高氯酸钠溶液中加入 50 mg/L CFA 粉末,调节不同的 pH 值进行测定.

2 结果与讨论

2.1 CFA 对 FA 的去除作用

(1)吸附速度试验 具有非饱和键的有机物通常显示紫外消光性,因此,254 nm 处紫外吸光度(UV_{254})常用来表示 FA 的相对含量.在 100 mL 含 FA 10 mg/L(TOC = 5.5 mg/L)的三角瓶中加入 8 mg 的 CFA 吸附剂,原水 pH = 5,不同时间(转速 160 r/min,温度 20 ℃)取样,测定样品的 UV_{254} 和 TOC,计算不同时间 $[UV254]/[UV254]_0$ 和 $[TOC]/[TOC]_0$.图 1 所示为 CFA 对 FA 的吸附速度曲线,UV_{254} 在 30 min 内即下降了一半,120 min 即被完全去除并达到平衡,这表明 CFA 对含非饱和双键的物质去除很快,此时 TOC 去除率为 50 %.

(2)pH 值对 FA 去除性能的影响 图 2 所示为溶液 pH 对吸附量的影响.CFA 吸附剂在原水 pH 值为 3 ~ 6 的时候表现出最大吸附($[UV_{254}]/[UV_{254}]_0$ 和 $[TOC]/[TOC]_0$ 最低),随着 pH 值的升高,对 FA 的吸附开始降低.当原水 pH 大于 6.5 时,CFA 对 FA 的吸附急剧降低,原水 pH 为 8 时完全没有去除效果.

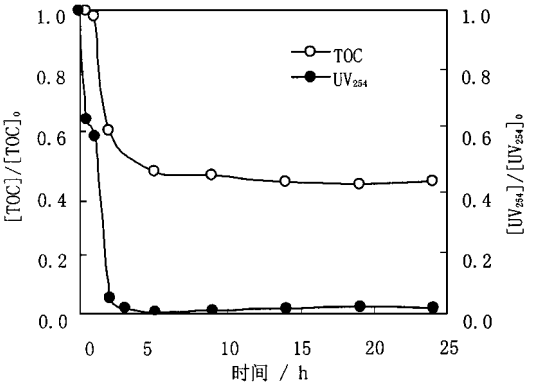

图 1 CFA 对 FA 的吸附速度

Fig.1 FA removal rate on CFA

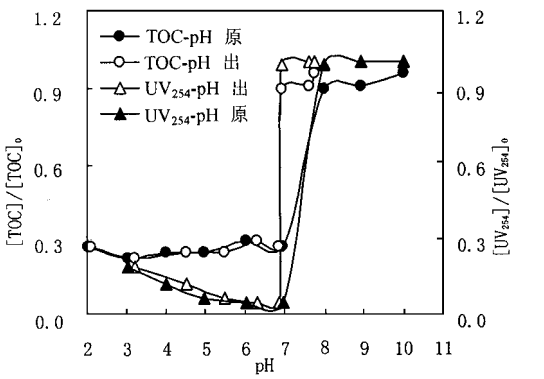

图 2 pH 值对 CFA 吸附 FA 的影响

Fig.2 Effect of pH on removal for FA

此外,在原水 pH3 ~ 6 的酸性范围内出水 pH 比原水 pH 有所升高,最多增大 1 个 pH 单位,而在 pH > 7 的碱性条件下,出水 pH 却降低.由于 CFA 材料属于金属水合氧化物类,根据水合金属氧化物在水体中吸附阴离子的主要机理是阴离子配位体的交换[9],可以推测 CFA 吸附剂对 FA 阴离子的主要去除机理为:

$$M-OH + FA^- \rightleftharpoons M-FA + OH^- \quad (1)$$

其中,M 表示吸附剂中的金属元素(Ce, Fe).当 FA 阴离子被吸附时会有 OH^- 释放,溶液的 pH 值将升高,因此溶液中的 pH 值对吸附剂的吸附具有非常重要的作用.酸性条件下有利于 FA 的去除,而碱性

条件下由于 OH^- 的竞争吸附于 Lewies 酸(中心离子)造成对 FA 阴离子吸附量的下降.

2.2　FA 和 As 的竞争作用

模拟地下水水质条件,探讨 FA 共存时对 As 去除的影响,即固定原水 As 的浓度为 1.5 mg/L,改变不同 FA 的浓度,调节原水 pH 为 5,震荡 24h 后 As 的吸附等温线如图 3 所示.当 FA 加入量为 5 mg/L ~ 10 mg/L 时对 As 的去除有一定的干扰,按照 Langmuir 型等温线计算出 As 的饱和吸附量 Q_0 减少 40 % ~ 50 %左右,而当 FA 浓度为 20 mg/L 时,Q_0 减少 70 %,因此环境水体中高浓度 FA 的存在将严重影响对 As 的去除.

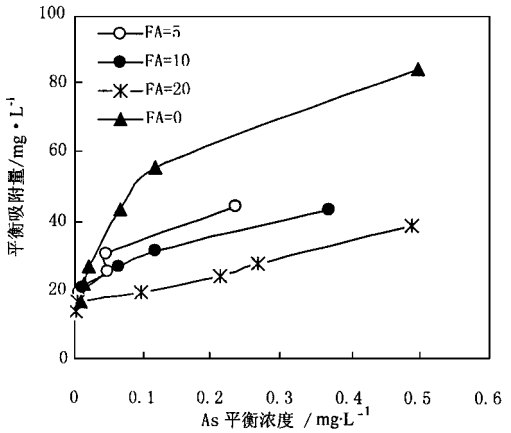

图 3　不同浓度 FA 共存时 As 的吸附等温线

Fig.3　Isthersm for As adsorption with FA in solution

从 FA 的角度考虑 As 共存对 FA 去除的影响,这时图 3 可用图 4 表示.在 FA = 10 mg/L 和无 As 的条件下,5 mg/100 mL 的 CFA 就可以保证 FA 的去除;当溶液中有 1.5 mg/L As 共存时,CFA 的最小投加量上升到 6 mg/100 mL,可见 As 的共存直接影响 FA 的去除.继续增大 FA 浓度至 20 mg/L(As = 1.5 mg/L),只有当 CFA 加入量超过 10 mg/100 mL 时,CFA 表面才有足够的吸附位点.上述结果说明 FA 与 As 很可能是在 CFA 表面相同的活性位点作用.通常来说,地下水中都存在一定浓度的腐殖质,因而用于饮用水除 As 的 CFA 材料会受到水体中共存腐殖质的影响,但是由于在平衡 pH 为 7.0 以上时,CFA 对 FA 的去除大幅下降,可以通过调节 pH 值以及其他预处理措施排除或削减腐殖质的干扰作用.

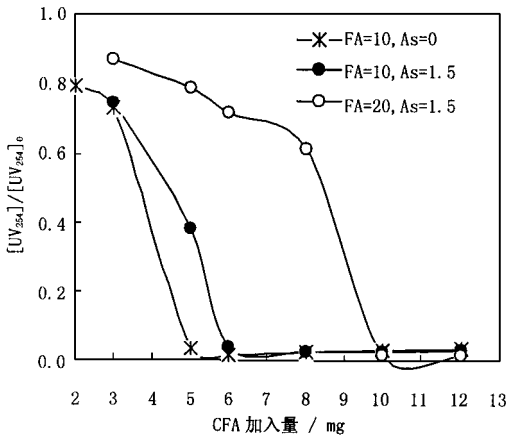

图 4　砷的共存对 FA 去除的影响

Fig.4　Effect of As on removal of FA

2.3　CFA 吸附 FA 前后的 FTIR 表征

红外吸收光谱广泛地应用于腐殖质的结构表征,能够有效地定性研究官能团.不同来源的腐殖质的 IR 很相似,表明它们在化学结构上的相似性,差别只表现在官能团的含量上[11].3400 cm^{-1} 处的吸收来自氢键键合的 —OH(包括 COOH 和 N—H),而 2900 cm^{-1} 吸收的强弱表明其脂肪 C—H 的含量,1725 cm^{-1} 的吸收反映 —COOH 和 C—O 的含量.本文所研究的 FA 在 3407 cm^{-1} 处有 —OH 的吸收,2920 cm^{-1} 处有脂肪 C—H 的弱吸收,而 1716 cm^{-1} 的吸收反映 —COOH 和 C—O 的含量较高,与泥炭 FA 的 IR 谱图基本一致[12](图 5).根据文献[13],吸附材料中水的吸收谱表现为 3550 ~ 3200 cm^{-1} 的 OH 伸缩振动和 1640 cm^{-1}(HOH)的弯曲振动.金属表面羟基通常出现在 1200 cm^{-1} 以下,在 1600 cm^{-1} 附近没有弯曲振动模式,这是金属表面羟基与 H—OH 的不同之处[14].图 5 中吸附前的 CFA 的 FTIR 谱图表明,在 1126 cm^{-1} 处出现 M—OH 的伸缩振动模式的强峰(1074 cm^{-1} 处有一肩峰表明了不同类型的 M—OH).CFA 吸附 FA 后,1126 cm^{-1} 和 1074 cm^{-1} 处的金属氧化物表面羟基的峰明显变弱,并位移至 1119 和 1060 cm^{-1} 处,表明表面羟基在 FA 的去除中起着重要的作用,进一步验证了式(1)的结论.

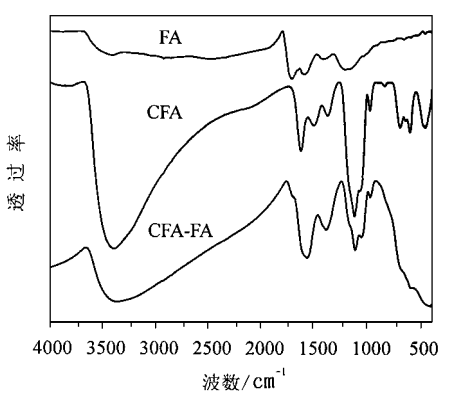

图 5　CFA 对富里酸吸附前后的 FTIR 谱图

Fig.5　FTIR spectra of CFA, FA and CFA-FA

2.4 CFA 的 Zeta 电位

图 6 所示为 CFA 的 Zeta 电位与 pH 关系.根据 Zeta 电位与 X 轴的交点得到 CFA 的等电点为 5.6,根据 pH 条件实验(见 2.2),在 pH 3 ~ 6 左右较大然后随着 pH 的升高而降低.根据图 6 也可以解释为当 pH 低于等电点时吸附剂的表面带正电荷使阴离子和吸附剂之间有较强的亲和力.当 pH > 5.6 时吸附剂表面带负电荷,吸附作用下降.带正电荷的吸附剂有利于更好地去除 FA 阴离子.

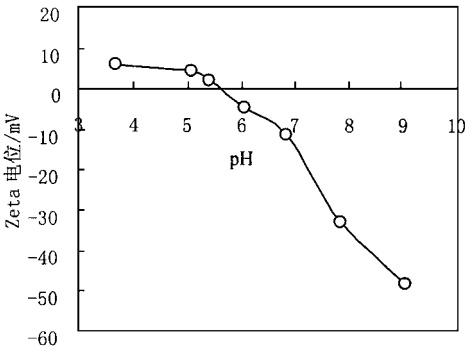

图 6 CFA 的 Zeta 电位与 pH 的关系图

Fig.6 Plot of zeta-potential as a function of pH

3 结论

(1) CFA 对 FA 的去除具有吸附量高,吸附速度快等优点.吸附剂中的水合氧化物的交换和吸附性能是由与 pH 值相关的阴离子配位体的交换反应引起的,因此 pH 影响 FA 阴离子的去除,pH 酸性有利吸附.

(2) FA 和 As(V) 在 CFA 上具有很强的竞争作用,表明两者作用于 CFA 相同的位点.

(3) FTIR 表征表明表面羟基在 FA 阴离子的去除中起着重要的作用.Zeta 电位的表征表明等电点为 5.6,因而 pH < 5.6 时,CFA 表面带负电荷,有利于 FA 阴离子的吸附去除.

参考文献:

[1] 郑宝山.海峡两岸合作研究乌脚病和地方性砷中毒[J].中国地方病学杂志,1994,**13**(1):62 ~ 67.

[2] British Geological Survey (BGS). Arsenic in groundwaters from major aquifers: sources, effects and potential mitigation[R]. London: DFID summary report, 2000.1 ~ 10.

[3] Dempsey BA, Ganho RM, Melia CRO. The coagulation of humic substances by means of aluminum salts[J]. J AWWA, 1984, **76**:141 ~ 150.

[4] 曲久辉,林谡,田宝珍,等.高铁酸盐氧化去除水中腐殖质的研究[J].环境科学学报,1999,**19**(5):510 ~ 514.

[5] Teermann IP, Jekel MR. Adsorption of Humic Substances onto β-FeOOH and its Chemical Regeneration[J]. Water Sci. Tech., 1999, **40**:199 ~ 206.

[6] Filius JD, Lumsdon DG, Meeussen JCL, *et al*. Adsorption of fulvic acid on goethite[J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 2000, **64**:51 ~ 61.

[7] Mantoura RFC, Riley JP. The analytical concentration of humic substances from natural waters[J]. Anal Chim Acta, 1975, **76**: 97 ~ 103.

[8] 张昱,杨敏,黄霞.利用稀土铈基无机合成材料去除饮用水中砷的研究[J].环境化学,2001,**20**(1):70 ~ 75.

[9] 焦中志,张昱,杨敏,黄霞.稀土铈基无机合成材料对氟的吸附性能研究[J].环境化学,2002,**21**(4):367 ~ 372.

[10] Zhang Yu, Yang Min, Wang Feng, Huang Xia. Preparation and Characterization of rare earth doped iron oxide adsorbent for arsenic removal from drinking water[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2002, **53** (Suppl.): 306 ~ 308.

[11] Schnitzer M, Khan SU. Humic substance in the environment [M]. New York: Marcel Dekker, 1972.

[12] 彭安,王文华.水体腐殖酸及其络合物[J].环境科学学报,1981,**1**(2):126 ~ 138.

[13] Russell JD. Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups[J]. Clay Miner., 1979, **14** (1):109 ~ 114.

[14] Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound[J]. Third edition. New York: John Wiley, 1978.324 ~ 330.