

改性活性炭除亚砷酸盐的性能研究

刘振中^{1,2}, 邓慧萍¹, 詹健², 王晓玘²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 南昌大学建筑工程学院, 南昌 330031)

摘要: 制备了 2 种负载铁锰氧化物的改性活性炭(FM-GAC-1、FM-GAC-2)并研究其对水中的亚砷酸盐的去除性能. 考察了 2 种改性活性炭除三价砷的吸附等温线、反应动力学及 pH、温度、水中共存离子对其去除三价砷的影响, 发现 FM-GAC-1 和 FM-GAC-2 对三价砷均有较好的去除效果, 吸附容量分别为 32.37、26.67 mg·g⁻¹. 吸附速率符合拟二级反应动力学, 化学反应控制过程是改性活性炭除砷的限速步骤. pH 值偏酸性有利于吸附的进行, 温度升高, 吸附容量有所下降, 该吸附过程是自发的放热过程. 同时, 水体中的共存阴离子在其浓度值为三价砷的 200 倍时, SiO₃²⁻、PO₃²⁻、NO₃⁻ 对 FM-GAC-1 吸附三价砷有明显影响; SiO₃²⁻、CO₃²⁻ 对 FM-GAC-2 吸附三价砷有显著影响. 总体上讲, FM-GAC-1 较 FM-GAC-2 有更为优异的去砷性能.

关键词: 亚砷酸盐; 改性活性炭; 反应动力学

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)03-0780-07

Arsenite Removal Performance by Modified GAC

LIU Zhen-zhong^{1,2}, DENG Hui-ping¹, ZHAN Jian², WANG Xiao-pin²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Architecture Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Two kinds of Fe-Mn oxide impregnated GAC(FM-GAC-1, FM-GAC-2) were prepared and their arsenite removal performance were studied. The adsorption isotherm and reaction kinetic models of arsenite on the two kinds of modified GAC and influence of solution pH, temperature and co-exist anions were investigated in the study. The results showed FM-GAC-1 and FM-GAC-2 can adsorb arsenite effectively, the adsorption capacities were 32.37 mg·g⁻¹ and 26.67 mg·g⁻¹ respectively. The adsorb velocity could be predicted well by applying pseudo-second order rate equation and the chemistry reaction process was the limitation of the reaction for both modified GAC. The lower solution pH was benefit to the removal of arsenite. The adsorption capacity of FM-GAC-1 and FM-GAC-2 decreased with temperature increasing. The adsorption processes were spontaneous heat-discharge processes. Some co-exist anions can influence arsenite adsorption on modified GAC when their concentration were 200 times of arsenite. It was found that SiO₃²⁻, PO₃²⁻, NO₃⁻ had a significant negative influence on arsenite removal by FM-GAC-1 and SiO₃²⁻, CO₃²⁻ can markedly decrease arsenite adsorption on FM-GAC-2. As a whole, FM-GAC-1 had better arsenite removal performance than FM-GAC-2.

Key words: arsenite; modified GAC; reaction kinetics

我国许多地方的地下水都遭受到不同程度的砷污染, 据估计我国有数百万人饮用含砷超标的饮用水. 砷对人体有极大的健康威胁, 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^[1,2]. 由国家标准委和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)将砷的浓度值由原来的 50 μg·L⁻¹降低至 10 μg·L⁻¹. 饮用水标准的提高给饮用水除砷技术带来新的挑战.

在自然水体中, 砷多为无机砷, 一般在富氧状态下以五价砷 As(V) 为主, 缺氧环境以三价砷 As(III) 居多, 且 As(III) 较 As(V) 难去除, 其原因主要与砷在水中存在的形态有关^[3]. As(V) 在水体中的主要存在形态为 H₃AsO₄、H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻、AsO₄³⁻, 其中以带负电荷的砷酸盐居多. 而 As(III) 在水中存在的形态为 H₃AsO₃、H₂AsO₃⁻, 以中性物 H₃AsO₃ 居多^[4].

通常混凝沉淀法和吸附法去除 As(III) 要比 As(V) 难, 需把 As(III) 氧化成 As(V) 来去除. 锰氧化物可以作为砷的氧化剂, 如在 pH 值为 4 时数分钟内氧化作用快速完成. 同时, 铁氧化物对多种无机离子及有机物有较强的吸附能力^[5]. 有研究表明, 铁氧化物对五价砷的去除较三价砷的去除效果要好, 但颗粒状的铁氧化物的耐腐蚀性和机械强度不够好, 需要进一步改进^[6]. Lakshmipathiraj 等^[7]结合铁、锰的优点, 制成一种铁锰复合化合物, 即以锰替代部分铁制备成 MnFeOOH, 以此去除水中的砷. 实验结果表明, 该化合物可以通过锰将水中的三价砷氧化为五价砷, 然后五价砷通过铁锰化合物吸附去除.

活性炭作为一种具有显著吸附性能, 巨大比表

收稿日期: 2008-03-13; 修订日期: 2008-08-16

作者简介: 刘振中(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: liuzz79@126.com

面积,发达的孔隙结构和稳定化学性质的吸附材料广泛应用于给水处理当中,但直接采用活性炭吸附除砷,其效果并不显著^[8,9]。

本研究拟将铁锰氧化物负载到活性炭表面,一方面利用活性炭的巨大比表面积及稳定的化学性质,另一方面可利用铁锰化合物的优良的除砷性能,更好地去除水体中的三价砷。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所采用的药剂均是分析纯,As(Ⅲ)的储备液由NaAsO₂配置,实验用水为去离子水。

活性炭购自上海活性炭有限公司,在使用前,采用1 mol·L⁻¹ HNO₃进行预处理,之后用去离子水冲洗烘干备用。

1.2 实验方法

1.2.1 测定方法

(1)砷的测定 采用氢化物发生-原子荧光光谱仪(北京科创海光有限公司:AFS-230E)进行测定。

(2)活性炭表面零点电荷的测定方法^[10,11] 在一系列100 mL具塞玻璃瓶中,放入40 mL去离子水,用0.1 mol·L⁻¹ HCl和0.1 mol·L⁻¹ NaOH调节pH值范围在2~10的不同pH系列溶液,定容到50 mL,平衡2 h,测定pH值,记做pH_i。已知量的吸附质加入到每个瓶子,然后用N₂吹脱3~5 min,停止,再经过72 h平衡(平衡阶段间歇振荡),测上清液pH值,记做pH_f。做(pH_i - pH_f)-pH_i,其中pH_i - pH_f = 0即为等电点,表明这个条件下,吸附质不释放任何H⁺和OH⁻。

1.2.2 改性活性炭的制备

方案1:分别称取定量的FeCl₂·4H₂O和KMnO₄溶液,将2 g活性炭浸入100 mL的KMnO₄溶液中,然后加入称量好的FeCl₂·4H₂O,并用5 mol·L⁻¹的NaOH调节pH值大约为4~5之间,采用磁力搅拌器搅拌,然后放入水浴锅中陈化,之后采用去离子水冲洗直至溶液为中性,放入烘箱中烘干,制备即为改性FM-GAC-1。

方案2:分别称取定量的Fe(NO₃)₃和Mn(CH₃COO)₂溶液,将2 g活性炭浸入100 mL的FeNO₃溶液中,然后加入称量好的MnCH₃COOH,并用氨水调节pH值大约为4~5之间,采用磁力搅拌器搅拌,然后放入水浴锅中陈化,之后采用去离子水冲洗直至溶液为中性,放入烘箱中烘干,制备即为改

性FM-GAC-2。

1.2.3 静态吸附实验

在250 mL规格的三角瓶中加入去离子水配制的含砷溶液100 mL,As(Ⅲ)的初始浓度根据需要配置,分别加入一定量的吸附剂,用1 mol·L⁻¹ HCl和1 mol·L⁻¹ NaOH调节pH值,将锥形瓶放入恒温摇床中(180 r·min⁻¹)振荡,一定时间后取其上清液,经过0.45 μm的微孔滤膜过滤,测定砷的残存量。

(1)吸附等温线实验 在100 mL含有初始浓度为20 mg·L⁻¹ As(Ⅲ)溶液的具塞三角瓶中,加入0.01~2.0 g FM-GAC,分别在(25 ± 0.5)℃、(35 ± 0.5)℃、(45 ± 0.5)℃恒温振荡24 h,测定各自As(Ⅲ)的吸附等温线。

(2)吸附动力学及热力学实验 准确称取0.1 g FM-GAC-1, FM-GAC-2吸附剂于一系列250 mL具塞锥形瓶中,加入浓度为1 mg·L⁻¹的As(Ⅲ),分别在(25 ± 0.5)℃、(35 ± 0.5)℃、(45 ± 0.5)℃恒温振荡,间隔一定时间取样,测定As(Ⅲ)的浓度。

(3)pH影响实验 0.1 g的FM-GAC置于含100 mL浓度为1 mg·L⁻¹ As(Ⅲ)溶液的三角瓶中,用稀HCl和NaOH溶液调节溶液pH值至2~10范围内的指定值,(25 ± 0.5)℃恒温振荡24 h,测定溶液As(Ⅲ)的浓度。

(4)共存阴离子影响实验 天然水体中常见阴离子有CO₃²⁻、PO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、SiO₃²⁻、F⁻、NO₃⁻以及天然腐殖酸(HA)。为考察这些阴离子对FM-GAC除砷性能的影响,配制成砷浓度200、20、2倍的各阴离子,砷的初始浓度为1 mg·L⁻¹,加入50 mg改性活性炭,放入摇床中(25℃, 180 r·min⁻¹)振荡24 h,测砷的残存浓度。

2 结果与讨论

2.1 FM-GAC的零点电荷

2种吸附材料其零点电荷的测得值如图1所示。

由图1可见,FM-GAC-1与FM-GAC-2的零点电荷分别约为6.7和6.0,即FM-GAC-1表面的零点电荷略高于FM-GAC-2。当溶液中的pH值分别小于6.7和6.0时,2种材料表面主要带正电荷,易于吸附水中的阴离子;而当溶液中的pH值分别大于6.7和6.0时,则2种材料表面主要带负电荷,易于吸附水中的阳离子。

2.2 吸附等温线

通常用来描述吸附过程的吸附等温线有

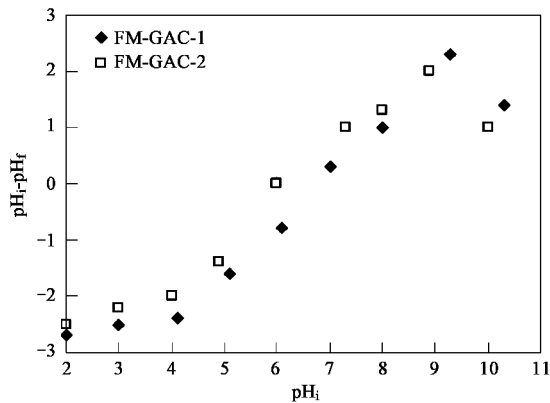


图1 FM-GAC-1 与 FM-GAC-2 零点电荷的测定曲线
Fig.1 Zero charge measure curve of FM-GAC-1 and FM-GAC-2

Langmuir 方程和 Freundlich 方程.

Langmuir 方程可表示为:

$$q_e = x/m = q_0 \cdot bc_e/(1 + bc_e) \tag{1}$$

其线性化形式为:

$$1/q_e = 1/(bq_0c_e) + 1/q_0 \tag{2}$$

Freundlich 方程表示为:

$$q_e = x/m = kc_e^{1/n} \tag{3}$$

其线性化形式:

$$\lg q_e = \lg k + 1/n \cdot \lg c_e \tag{4}$$

式中, q_e 表示平衡时吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_e 表示平衡后溶液中吸附质的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_0 表示 Langmuir 吸附等温线的最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; x 表示被吸附溶质的物质的量, mg ; m 为吸附剂的质量, g ; k 、 b 、 n 分别为相应模型中的常数.

分别采用 Langmuir、Freundlich 模型来拟合 2 种吸附剂吸附 As(Ⅲ)的试验数据,吸附等温线模型曲线见图 2 及图 3;各模型曲线方程的参数及相关系数见表 1.

由图 2、图 3 及表 1 可以看出,总体上 FM-GAC-1 吸附 As(Ⅲ)的效果要好于 FM-GAC-2.其中原因可能有如下两个方面:一是方案 1 中所形成的铁锰氧化物的化合价态高于方案 2 中所形成的铁锰氧化物的价态,因而更易将三价砷氧化为五价砷从而将其从水中吸附去除.二是与 2 种材料表面的零点电荷有关系,FM-GAC-1 表面的零点电荷高于 FM-GAC-2,则更易于吸附水中的阴离子.

基于 2 种模型的相关系数上看,对于 FM-GAC-1 吸附材料, Langmuir 模型(0.86 ~ 0.94)要好于 Freundlich 模型(0.81 ~ 0.88);而对于 FM-GAC-2 吸附材料, Freundlich 模型(0.70 ~ 0.83)要好于

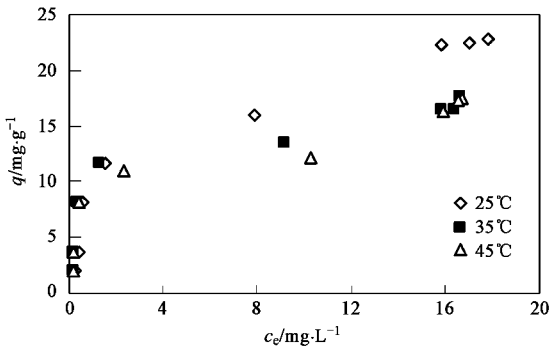


图2 FM-GAC-1 吸附As(Ⅲ)的吸附等温线
Fig.2 As(Ⅲ) adsorption isotherm curve of FM-GAC-1

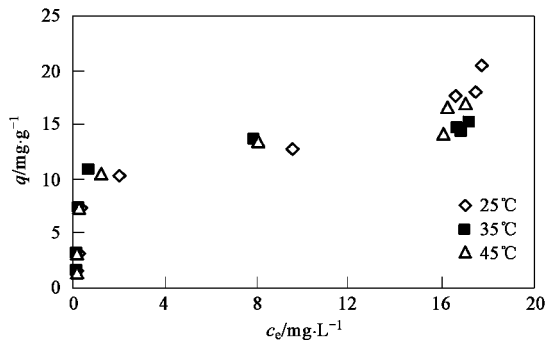


图3 FM-GAC-2 吸附As(Ⅲ)的吸附等温线
Fig.3 As(Ⅲ) adsorption isotherm curve of FM-GAC-2

Langmuir 模型(0.63 ~ 0.78).从 Langmuir 模型可以看出,FM-GAC-1 吸附材料的最大吸附容量在 25℃时为 32.37 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 FM-GAC-2 的最大吸附容量在 25℃时为 26.67 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

表1 Freundlich 模型和 Langmuir 模型常数

Table 1 Freundlich model and Langmuir model constants

吸附剂	温度 /℃	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		1/n	k/mg·g ⁻¹	R ²	q ₀ /mg·g ⁻¹	b/L·mg ⁻¹	R ²
FM-GAC-1	25	0.47	6.39	0.88	32.37	0.22	0.91
	35	0.34	7.04	0.81	21.51	0.93	0.86
	45	0.35	6.65	0.86	19.38	0.96	0.94
FM-GAC-2	25	0.42	5.85	0.83	26.67	0.42	0.78
	35	0.33	6.36	0.70	21.01	0.72	0.63
	45	0.36	6.39	0.77	20.33	0.83	0.66

同时,随着温度的升高,二者吸附容量均有所下降.很明显,温度对 FM-GAC-1 的影响较FM-GAC-2的影响略大.随着温度的升高,FM-GAC-1 的吸附容量下降较多,而对于 FM-GAC-2 的吸附容量则影响不显著.

2.3 吸附动力学

2.3.1 吸附动力学的基本理论

固体在溶液中的吸附过程可以分为 3 个步骤: 吸附质经液膜扩散到吸附剂表面(外部扩散)、吸附质在吸附剂孔道内扩散至有效吸附位(内部扩散)、吸附质与吸附位结合发生化学反应。

化学反应控制模型是在化学反应步骤为速度决定步骤的基础上而建立起来的模型。目前应用较多的是拟一级动力学模型^[12]、拟二级动力学模型^[13]、二级动力学模型^[14]。

拟一级反应动力学模型是应用最广的动力学方程。其表达式为:

lg(q_e - q_t) = lgq_e - k'₁t/2.30 (5)

式中, q_e 表示平衡时吸附量, mg·g⁻¹; q_t 表示 t 时刻吸附量, mg·g⁻¹; k'₁ 为拟一级方程的吸附速率常数, min⁻¹。

拟二级反应动力学模型形式如下:

t/q_t = 1/k'₂q_e² + t/q_e (6)

式中, q_e、q_t 同上; k'₂ 为拟二级方程的吸附速率常数, g·(mg·min)⁻¹。

二级反应动力学模型:

1/(q_t - q_e) = 1/q_e + k₃t (7)

式中, k₃[mg/(g·min^{-1/2})]是二级反应动力学方程的系数。其它符号意义及单位同前。

扩散控制模型是在扩散步骤为速度决定步骤基础上建立起来的模型。其又可分为内部扩散模型(孔道扩散模型)和外部扩散模型(液膜扩散模型)^[15]。

孔道扩散系数:

D_p = 0.03R_p²/t_{1/2} (8)

液膜扩散系数:

D_f = 0.23(R_pε/t_{1/2})(q/c₀) (9)

式中, R_p 是吸附剂的半径, ε 是液膜的厚度(10⁻³ cm), q 表示被吸附溶质的量, mg·L⁻¹; c₀ 是初始浓度, mg·L⁻¹; t_{1/2} 表示平衡时间的一半。

内部扩散模型^[16]:

q_t = K_{id}t^{1/2} (10)

式中, q_t 表示吸附质在吸附剂表面的浓度, mg·L⁻¹; t 表示吸附时间, min; K_{id} 表示内部扩散系数, mg·(g·min)⁻¹。

外部扩散模型^[17]:

ln(c_i/c₀) = -k_fAt/V (11)

式中, c₀、c_i、A/V 和 t 分别表示初始浓度、t 时刻浓度、外部吸附面积与整个溶液体积的比值、吸附时间。k_f 表示外部扩散系数。

2.3.2 平衡时间的确定

图 4 是在 As(Ⅲ) 初始浓度为 1 mg·L⁻¹, 吸附剂量为 100 mg, 初始 pH 值为 6 的条件下所得的结果。由图 4 可见, 在不到 400 min 内, 2 种材料对 As(Ⅲ) 的去除近 80%。其中 FM-GAC-1 较 FM-GAC-2 的去除率稍高。在吸附 24 h 之后, 2 种材料对 As(Ⅲ) 的去除率分别可达 95%、90%。

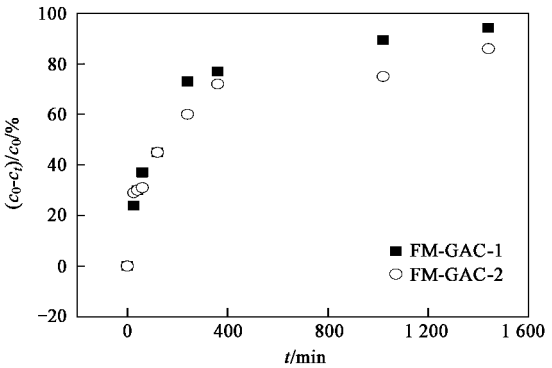


图 4 As(Ⅲ) 在 FM-GAC-1 和 FM-GAC-2 上的吸附动力学
Fig. 4 As(Ⅲ) adsorption dynamics on FM-GAC-1 and FM-GAC-2

2.3.3 限速反应的确定

负载金属氧化物的活性炭去除水中污染物砷的过程可以分为如下 3 个步骤: 砷离子由溶液经液膜扩散到活性炭表面; 砷离子由活性炭表面向孔道内部扩散; 砷与活性炭上面的金属化合物进行表面络合反应。所以吸附过程受液膜扩散、颗粒扩散和化学反应 3 个步骤速度的影响, 其中速度最慢的一步是吸附过程的速度控制步骤。

已知活性炭颗粒大小采用 20 ~ 40 目, 即粒径在 0.082 5 ~ 0.045 cm 之间。由公式(8)、(9)可得孔道扩散系数:

D_{pl} = 1.4 × 10⁻⁹, D_{p2} = 4 × 10⁻⁹ (12)

即孔道扩散系数在 1.4 × 10⁻⁹ ~ 4 × 10⁻⁹ 之间。

液膜扩散系数:

D_{fl} = 2.27 × 10⁻¹⁰, D_{f2} = 4.16 × 10⁻¹⁰ (13)

液膜扩散系数在 2.27 × 10⁻¹⁰ ~ 4.16 × 10⁻¹⁰ 之间。如果液膜扩散是吸附过程的限速反应阶段, 液膜扩散的系数 D_f 应在 10⁻⁶ ~ 10⁻⁸ cm²·s⁻¹ 之间; 如果孔道扩散为限速反应阶段, 孔道扩散系数 D_p 应在 10⁻¹¹ ~ 10⁻¹³ cm²·s⁻¹ 之间^[15]。而该扩散系数在 10⁻⁹ ~ 10⁻¹⁰ 级别上面, 所以, 液膜扩散和孔道扩散均非反应的限速步骤。

该研究的化学反应动力学分别为拟一级、拟二级、二级动力学模型。由表 2 可见, 化学反应模型由

拟二级动力学模型来拟合效果最好 ($R_1^2 = 0.999$, $R_2^2 = 0.996$).

综合分析,铁锰形成的氧化物与砷产生的络合反应为其反应步骤的控制反应.因此,吸附过程的主要控制因素取决于 $As(III)$ 与铁、锰氧化物发生化学反应的快慢.载铁锰氧化物的活性炭之所以去除 $As(III)$ 的效果较好,主要是由于活性炭表面所负载的铁锰氧化物可将 $As(III)$ 氧化为 $As(V)$,进而将其从水中吸附掉.

表 2 吸附动力学模型的拟合参数

Table 2 Dynamic parameters of the $As(III)$ adsorption on FM-GAC-1 and FM-GAC-2			
吸附剂	动力学模型	吸附方程	
		速率常数 k	R^2
FM-GAC-1	拟一级动力学模型	0.002 7	0.982
	拟二级动力学模型	1.134	0.999
	二级动力学模型	0.013 9	0.986
	内部扩散模型	0.023 8	0.933
FM-GAC-2	拟一级动力学模型	0.001 8	0.947
	拟二级动力学模型	0.999	0.996
	二级动力学模型	0.011 4	0.981
	内部扩散模型	0.020 2	0.929

2.4 pH 值的影响

pH 影响曲线见图 5.可以看出,FM-GAC-1 在 pH 值小于 8 时,除 $As(III)$ 的效果较好,而当 pH 值大于 8 后,其对 $As(III)$ 的去除率急剧下降,在 pH 为 10 左右时,其对 $As(III)$ 的去除率仅为 20%.而 FM-GAC-2 在 pH 值小于 6 时,除 $As(III)$ 的效果较好,而当 pH 值大于 7 后,其对 $As(III)$ 的去除率急剧下降,在 pH 为 10 左右时,其对 $As(III)$ 的去除则可忽略不计.可见 FM-GAC-2 除砷效果受到 pH 值的影响要大于 FM-GAC-1.这可能主要是因为 2 种材料表面所形成的不同金属氧化物造成的.金属氧化物不同,其表面电位就有差别.pH 对吸附材料的表面电性有重要影响,而吸附材料的表面电性对其吸附污染物的性能有重要影响.当体系 pH 值小于 6.0 时,FM-GAC-2 表面带正电,当体系 pH 值小于 6.7 时,FM-GAC-1 表面带正电(图 1). $As(III)$ 首先由复合氧化物氧化为 $As(V)$,而后 $As(V)$ 再被 FM-GAC 吸附去除.其中,当 pH 值升高时,吸附材料表面带负电荷,而此时 $As(V)$ 在水体中主要以带负电荷的砷酸盐形态存在,因而 FM-GAC 对砷的吸附能力急剧下降.因此,在中性偏酸的溶液环境中比较有利于负载铁锰氧化

物的活性炭吸附无机砷.

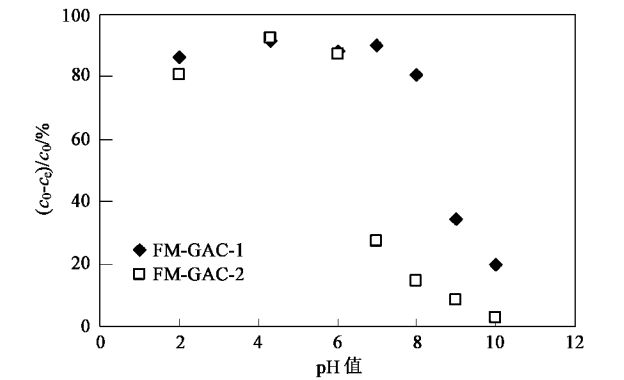


图 5 pH 对 FM-GAC-1、FM-GAC-2 吸附 $As(III)$ 的影响
Fig.5 $As(III)$ adsorption by FM-GAC-1 and FM-GAC-2 at different pH

2.5 吸附热力学

假设吸附相是理想的,应用 Gibbs 方程计算热力学函数^[18]:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \tag{14}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{15}$$

由式(14)、(15),可得:

$$\ln K = - \Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \tag{16}$$

式中, R 为气体摩尔常数 [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]; T 为绝对温度; K 为吸附系数.利用上述方程式可得 ΔG^0 值,不考虑温度对 ΔH^0 和 ΔS^0 的影响,将 $\ln K$ 和 $1/T$ 作图,从所得的线性方程可得出 ΔH^0 、 ΔS^0 值,结果如表 3 所示. K_d 的计算自于 L 型吸附等温线参数. K_d 随温度升高而下降表明吸附是自发的放热过程.表 3 中 ΔG^0 值是负值意味着反应是自发进行的,若 ΔG^0 值为正则表明反应是非自发进行的.吸附值的焓值可用来鉴别吸附是物理吸附过程还是化学吸附过程.若是化学吸附,则焓值范围在 $83 \sim 830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,而物理吸附值则在 $8 \sim 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间.根据以上判别, $As(III)$ 在 2 种材料上的吸附既有物理吸附又有化学吸附,其焓值主要位于 $25 \sim 83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间. ΔH^0 值为负也表明该过程是自发进行的,因此温度降低有助于 $As(III)$ 的吸附.该吸附过程中熵值 ΔS^0 也为负值, ΔS^0 负值表明吸附过程中系统内部的自由度随吸附的进行逐渐下降.

从表 3 中可见,FM-GAC-1 的熵值和焓值分别低于 FM-GAC-2 的熵值和焓值.这可能就是 FM-GAC-1 对 $As(III)$ 的吸附受温度的影响较 FM-GAC-2 的影响略大的主要原因.

表 3 不同温度下砷吸附到改性活性炭上的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the As(Ⅲ) adsorption on modified granular activated carbon at different temperatures

吸附剂	K_d	T/K	K_d	$\Delta G^0/kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0/kJ\cdot (mol\cdot K)^{-1}$	$\Delta H^0/kJ\cdot mol^{-1}$
FM-GAC-1	$K_d = 1/b$	298	4.55	-3.75	-0.185 9	-58.62
		308	1.08	-0.19		
		318	0.94	-0.11		
	$K_d = q_e/c_e$	298	2.38	-2.14	-0.089 1	-28.44
		308	1.22	-0.50		
		318	1.16	-0.40		
FM-GAC-2	$K_d = 1/b$	298	2.38	-2.15	-0.083 9	-26.99
		308	1.39	-0.84		
		318	1.20	-0.49		
	$K_d = q_e/c_e$	298	1.55	-1.08	-0.030 7	-10.18
		308	1.26	-0.58		
		318	1.20	-0.47		

2.6 共存阴离子的影响

水体中尤其是地下水中常伴有各种阴离子及天然腐殖酸.本研究考察了水体中常见的阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_3^{2-} 及HA对改性活性炭吸附砷的影响.

图6表明了3种不同浓度(2、20、200 $mg\cdot L^{-1}$)的离子对FM-GAC-1和FM-GAC-2吸附As(Ⅲ)时的影响,As(Ⅲ)的初始浓度均为1 mg/L .即3种离子浓度分别是As(Ⅲ)的2、20、200倍的条件下对其吸附的影响.很明显, SiO_3^{2-} 、 PO_3^{2-} 、 NO_3^- 对FM-GAC-1吸附As(Ⅲ)有较强的抑制作用,而 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 这2

种离子的存在大大降低了FM-GAC-2对As(Ⅲ)的吸附作用.其中,在阴离子浓度为水中As(Ⅲ)浓度的200倍的条件下,其对改性活性炭吸附As(Ⅲ)的性能的影响明显增强. SiO_3^{2-} 、 PO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 分别对2种材料吸附去除As(Ⅲ)有明显的抑制作用,可能是由于:共存阴离子与As(Ⅲ)发生对电正性的活性吸附点位竞争吸附,从而降低了吸附剂表面电性,增加吸附剂电负性,导致As(Ⅲ)与吸附剂表面的静电斥力增加^[19-21].2种材料受不同阴离子的影响差异可能是由于活性炭表面所负载的金属氧化物结构的差异所造成,具体原因需作进一步研究.

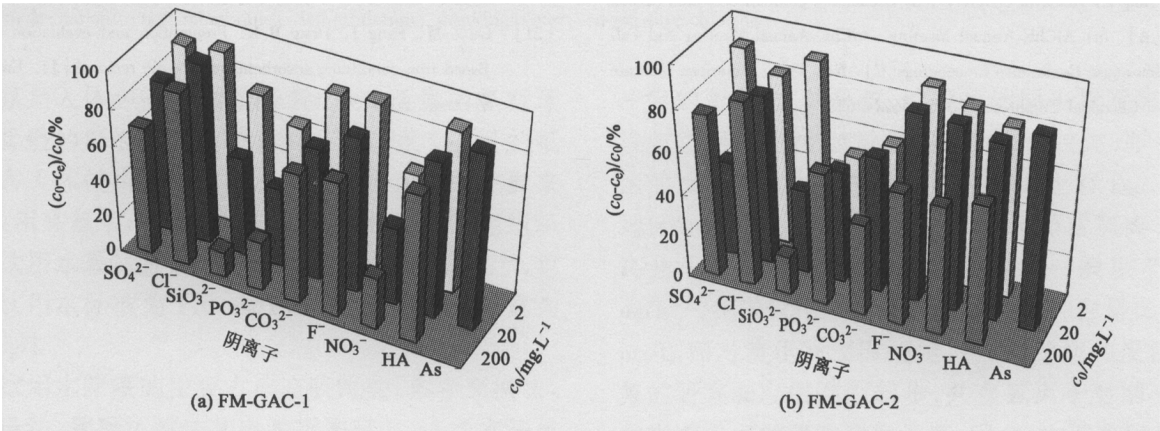


图 6 不同浓度的各种阴离子对两种吸附材料吸附As(Ⅲ)的影响

Fig.6 As(Ⅲ) adsorption influence by adsorbents at different concentration anions

3 结论

(1) 本研究制备的负载铁锰金属氧化物的改性活性炭FM-GAC-1、FM-GAC-2,其零点电荷分别为6.7和6.两者对As(Ⅲ)均有较好的去除性能,在25℃时,吸附容量分别为32.37 $mg\cdot g^{-1}$ 、26.67 $mg\cdot g^{-1}$.其吸附

容量随温度的升高而略有下降.通过吸附热力学研究发现该吸附过程属于自发的放热过程.

(2) 对吸附动力学的研究过程发现,化学反应阶段为其限速反应,且其中采用拟二级反应模型拟合最好.pH值对改性活性炭吸附As(Ⅲ)有明显影响,在中性偏酸性时其吸附效果较好,随着pH值增

大,2 种材料对 As(Ⅲ)的吸附均出现明显下降.水体中的共存阴离子 SiO_3^{2-} 、 PO_3^{2-} 、 NO_3^- 对 FM-GAC-1 吸附 As(Ⅲ)有较强的抑制作用,而 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 对 FM-GAC-2 吸附 As(Ⅲ)有一定的抑制作用,其它阴离子影响不显著.

参考文献:

- [1] Melitas N T. Investigation of the mechanisms controlling chromate and arseniate removal from water using zero valent iron media[D]. Arizona: University of Arizona, 2002. 17-19.
- [2] Remembrance L N. Arsenic removal from drinking Water[D]. Idaho: University of Idaho, 2003. 4-9.
- [3] Lien H L, Richard T W. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2005, **59**(3): 377-386.
- [4] Cumbal L. Polymer-supported hydrated Fe oxide nanoparticles: characterization and environmental applications [D]. Bethlehem: Lehigh University, 2005. 30-35.
- [5] Liu Z Z, Deng H P, Zhan J. Arsenic in drinking water and its removal [J]. J Popul Res Environ, 2007, **5**(3): 23-30.
- [6] Zhang F S, Itoh H. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system [J]. Chemosphere, 2005, **60**(3): 319-325.
- [7] Lakshmipathiraj P, Narasimhan B R, Prabhakar S, *et al.* Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, **304**(2): 317-322.
- [8] Daus B, Wennrich R, Weiss H. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study [J]. Wat Res, 2004, **38**(12): 2948-2954.
- [9] Yang L. Removal of As(V) by chemically granular activated carbon [A]. In: AIChE Annual Meeting. AIChE Annual Meeting and Fall Showcase Conference Proceedings[C]. New York: American Institute of Chemical Engineers, 2005. 5621-5628.
- [10] Tripathy S S, Kanungo S B. Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from 0.5 M NaCl and major ion sea water on a mixture of δ - MnO_2 and amorphous FeOOH [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, **284**(1): 30-38.
- [11] 黄鑫,高乃云,陆晶晶. 溴酸根在颗粒活性炭上的还原[J]. 环境科学, 2007, **28**(10): 2264-2270.
- [12] 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.
- [13] Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites [J]. Wat Res, 1984, **18**(12): 1501-1507.
- [14] Mahramanlioglu M, Kizileikli I, Bicer O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth [J]. J Fluor Cem, 2005, **115**(1): 41-47.
- [15] 马红梅. 微污染饮用水源中砷及几种重金属离子的分离过程研究[D]. 上海: 同济大学, 2007. 20-25.
- [16] Ho Y S, Ng J C, McKay G. Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review [J]. Separation Purif Method, 2000, **29**(2): 189-232.
- [17] Lee C K, Low K S, Chew S L. Removal of anionic dyes by water hyacinth roots [J]. Adv Environ Res, 1999, **3**(3): 343-351.
- [18] 谢国红,陈军,李德广,等. 土壤吸附五氯酚钠的热力学研究 [J]. 安徽农业科学, 2006, **34**(2): 2811-2812.
- [19] Meng X G, Korfiatis G P, Bang S, *et al.* Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides [J]. Toxicology Letters, 2002, **133**(1): 103-111.
- [20] 常方方,曲久辉,刘锐平,等. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能 [J]. 环境科学学报, 2006, **26**(11): 1769-1774.
- [21] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GAC-Based iron-containing adsorbents for arsenic removal [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(10): 3833-3843.