

负载纳米水合氧化铁活性炭去除水中铅的实验研究

许智华, 张道方, 陈维芳

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 通过共沉淀法制备一种负载纳米水合氧化铁活性炭, 研究其对铅的吸附性能、负载前后活性炭的结构的影响, 并进行 TEM 和 XRD 表征分析。利用动态小柱实验探究不同 pH 值、进水浓度和空床接触时间对铅吸附能力的影响, 同时比较负载前后活性炭处理实际河道水中铅的吸附穿透曲线。结果表明: 无定型的纳米水合氧化铁成功负载于活性炭上, 负载后的活性炭显著提高了铅的吸附性能, 其对铅的吸附容量随 pH 值、空床接触时间的增大而增加, 进水浓度的变化基本不影响铅的吸附容量。以实际河道水为处理对象, 得出负载前后的活性炭穿透点运行的床体积分别为 1233 和 11004, 显著提高了 9 倍, 表明负载纳米水合氧化铁活性炭可以有效去除实际水体中的铅, 具有良好的应用前景。

关键词: 纳米水合氧化铁; 活性炭; 水体铅污染; 铅去除; 动态小柱实验

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)03-0010-04

Experiment on lead removal in water by nanoscale hydrated ferric oxide loaded activated carbon

XU Zhihua, ZHANG Daofang, CHEN Weifang

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The paper prepared a nanoscale hydrated ferric oxide loaded activated carbon by co-precipitation procedure so as to study its adsorption capacity to lead and structure variation of activated carbon before and after loading and also carried out TEM and XRD characterized analysis. It used dynamic small column test to study the effect of pH, feed concentrations and empty bed contact time on activated carbon's adsorption capacity to lead, and prepared breakthrough curves of unloaded and loaded activated carbon in natural river water. Results indicated that amorphous nanoscale hydrated ferric oxide can be successfully loaded in activated carbon which can improve the adsorption capacity of activate carbon for lead after loaded. The adsorptive capacity increases with the increase of pH and empty bed contact time. In addition, the water concentration does not affect the adsorption capacity of lead. The paper took natural river water as treatment object and got the result that the operational bed volume of activated carbon at breakthrough point before and after loaded are 1233 and 11004 respectively and increased by 9 times. The study showed that amorphous nanoscale hydrated ferric oxide loaded activated carbon can effectively remove lead in actual wastewater and the method has good application prospect.

Key words: nano scale hydrated ferric oxide; activated carbon; water lead pollution; lead removal; dynamic small column experiment

重金属铅的污染主要来自于含铅废水, 废渣的排放^[1]。铅被世界自然基金会(WWF)列为 3 种金属类

的内分泌干扰物之一^[2]。美国环保署(EPA)规定饮用水中铅的限值为 0.015 mg/L, 中国在 2006 年就已使用铅的限值为 0.010 mg/L 的饮用水新标准。目

收稿日期: 2014-11-16; 修回日期: 2015-01-07

基金项目: 上海市科学技术委员会重点科技攻关专项(13230502300); 上海市环境保护科学技术发展基金重点科研项目(沪环科 2012-03)

作者简介: 许智华(1986-), 男, 福建人, 博士研究生, 主要从事新型重金属吸附材料的制备及其应用研究。

通讯作者: 张道方(1963-), 男, 上海人, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要从事废水污染控制及其资源化利用、水体重金属处理技术应用研究等。

前,去除水中重金属的方法主要包括化学沉淀与过滤法、氧化还原法、电化学法、离子交换法、反渗透法以及吸附法等,各种方法都具有一定的优缺点和适用范围^[3]。吸附法具有吸附剂来源广泛,去除效果好,运行成本低等优势,成为处理重金属的首选方法之一。其中,活性炭作为优质的吸附材料,比表面积大,表面基团丰富,对水中有机物具有良好的吸附性能,但对重金属的吸附容量却相对较低^[4]。近年来,纳米水合氧化铁对重金属具有很强的吸附能力,同时铁原料具有来源广泛、毒性小、不易对环境造成二次污染等优点,因此受到研究者的广泛关注^[5]。但由于纳米粒子之间存在较大的表面能,容易导致团聚而失去活性,从而大大降低重金属的吸附容量,因此将纳米水合氧化铁负载于活性炭上,能阻断纳米粒子之间的团聚效应,保持其与重金属之间较强的亲和性,大大提高活性炭对重金属的吸附容量^[6]。

目前研究负载型纳米水合氧化铁对重金属的吸附主要集中在静态吸附性能上,对其应用于固定床中的研究较少^[7]。本文制备了一种负载纳米水合氧化铁活性炭,进行透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射仪(XRD)表征分析,通过动态小柱穿透实验考察 pH 值、进水浓度和空床接触时间等因素对铅的吸附能力的影响,同时比较负载前后活性炭对实际河道水中铅的吸附性能,探讨负载纳米水合氧化铁活性炭去除水中铅的可行性,为其应用于实际工程提供一定的理论基础和参考依据。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验用活性炭为煤质活性炭,粒径为 100~200 目。实验试剂均为分析纯,主要包括 Pb(NO₃)₂、Fe₂(SO₄)₃、HCl、NaOH、KNaC₄H₄O₆·4H₂O、纳氏试剂等,购买自国药集团化学试剂有限公司。实验仪器主要包括 X 射线衍射仪(D8,XRD,德国 Bruker 公司),透射电子显微镜(Model H-800,TEM,日本 Hitachi 公司),电感耦合等离子体质谱仪(300X,ICP-MS,美国 PE 公司),总有机碳测定仪(N/C 3100,TOC,德国 Jena 公司),pH 计(FE20-Five easy,梅特勒仪器上海有限公司)等。

1.2 实验方法

1.2.1 材料制备 将 5.0 g 活性炭加入 0.5 L,1.0 mol/L 的 NaOH 溶液中,充分混合后,迅速加入 12.5 g Fe₂(SO₄)₃,置于恒温箱中,在温度为 40 ℃ 条件下,密封 48 h。最后,用去离子水洗去未负载的纳米水合

氧化铁,放入真空干燥箱中,在温度为 105 ℃ 条件下,干燥 24 h,保存待用。其中,煤质活性炭和负载纳米水合氧化铁活性炭分别用 CAC 和 CAC-HFO 表示。

1.2.2 动态小柱实验 动态小柱实验装置流程图如图 1 所示,主要由 1 蓄水桶、2 柱塞泵、3 吸附柱、4 取样口和 5 集水槽组成。动态小柱的设计参数参照课题组成员之前的研究成果^[8],材质为有机玻璃,设计参数为柱高 135 mm,内径 5 mm,空床体积 2.65 mL,进水流速 4.50 mL/min,空床接触时间(Empty Bed Contact Time, BECT)0.59 min,活性炭粒径为 100~200 目,装碳量约为(1.30±0.02)g。研究表明,该动态小柱的穿透结果能很好地模拟 BECT 为 20 min 的厂试活性炭床的穿透结果^[9]。一般地,动态小柱的穿透点定义为当出水中检测出铅的浓度时运行的床体积(Bed Volume, BV),即穿透时处理的水量与空床体积的比值来表示铅的吸附性能。在去离子水中加入 Pb(NO₃)₂ 配置模拟废水,考察 pH 值,进水浓度以及 EBCT 对铅吸附性能的影响,设定的 pH 值分别为 4、5、6 和 7,进水浓度分别为 0.5、1.0 和 10.0 mg/L,EBCT 为 0.29、0.59 和 1.33 min。在 EBCT 为 0.59 min 条件下,对实际水样进行穿透特性研究,比较负载纳米水合氧化铁前后活性炭对铅吸附性能的变化。该水样取自上海黄浦江某支流的河道水,水质指标如表 1 所示,其中,外加 Pb(NO₃)₂ 调整进水铅浓度为(1.00±0.05)mg/L。

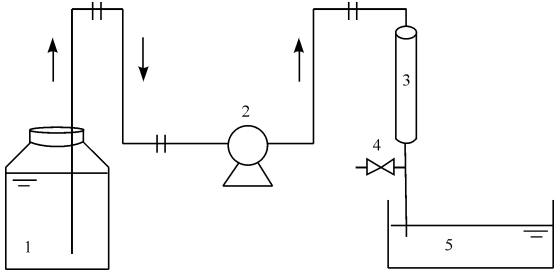


图 1 动态小柱实验装置流程图

表 1 河道水水质指标								mg/L
pH	Pb	Ca	Mg	Na	K	NH ₃ -N	TP	TOC
7.20	1.52×10 ⁻³	31.54	7.23	34.25	13.48	3.90	0.92	12.56

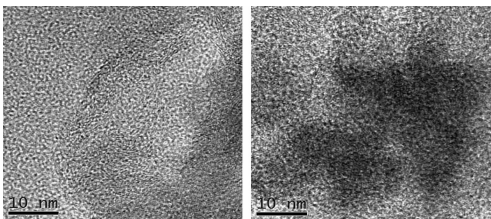
1.3 分析方法

水中重金属离子和总有机碳分别由电感耦合等离子体质谱仪(300X,ICP-MS,美国 PE 公司)和总有机碳测定仪(N/C 3100,TOC,德国 Jena 公司)测定,其他指标如 NH₃-N、TP 等采用《水和废水监测分析方法(第四版)》测定。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

利用透射电子显微镜对材料表面微观结构进行观察,结果如图 2 所示,CAC 和 CAC-HFO 具有相似的表现形貌特征,表面分布着许多大小均一的孔径结构,与图 2(a)相比,图 2(b)中出现大量的阴影部分,表明纳米水合氧化铁均匀地分布在活性炭的表面空隙和孔道中。通过 X 射线衍射仪对材料表面进行分析,结果如图 3 所示,图 3(a)中,出现活性炭的特征衍射峰^[10],而图 3(b)中,除了活性炭的特性衍射峰,并未出现其他物质的特征衍射峰,表明负载的纳米水合氧化铁晶型为无定型态^[11],进一步证明无定型态的纳米水合氧化铁成功负载于活性炭上。



(a) CAC (b) CAC-HFO

图 2 透射电子显微镜扫描图

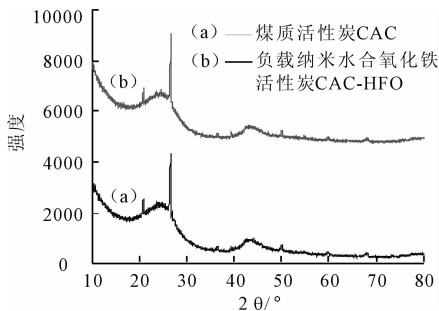


图 3 X 射线衍射谱图

2.2 进水 pH 值的影响

图 4 为进水浓度为 1.0 mg/L,EBCT 为 0.59 min,不同进水 pH 值条件下,CAC-HFO 动态小柱

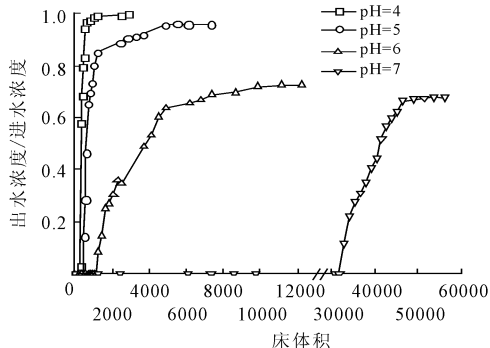


图 4 不同进水 pH 值条件下 CAC-HFO 对铅的穿透曲线

对铅的穿透曲线。当进水 pH 值为 4、5、6、7 时,穿透点运行的床体积分别为 204、458、1121 和 31789。随着 pH 值的增加,穿透点运行的床体积明显增加。

这是由于 pH 值对动态小柱吸附铅的影响主要包括:①不同的 pH 值使得铅在水中形成不同的形态分布;②纳米水合氧化铁的表面发生化学反应;③水中不同浓度的 H^+ 与铅离子产生竞争吸附。一般地,当 pH 值在 4~7 范围内,水中的铅离子主要以 Pb^{2+} 和 $Pb(OH)^+$ 的形式存在^[12],随着 pH 值的增加,活性炭表面负载的 HFO 去质子化程度加强,表面负电荷增加,有利于对铅的吸附^[13],同时 pH 值增加使得水中 H^+ 减浓度小,与铅的竞争吸附减弱。此外,实验过程中还对出水中的铁离子进行检测,未检出铁离子浓度,表明纳米水合氧化铁稳定地负载在活性炭上,具有良好的机械强度,对其应用于实际固定床中提供一定的理论基础。

2.3 进水浓度的影响

图 5 为进水 pH 值为 6,EBCT 为 0.59 min,不同进水浓度条件下,CAC-HFO 动态小柱对铅的穿透曲线。由图 5 可知,当进水铅浓度分别为 0.5、1.0 和 10.0 mg/L 时,穿透点运行的床体积分别为 3057、1121 和 153,即随着进水浓度的增加,到达穿透点时,运行的床体积逐渐减少。对穿透曲线起始点至穿透点进行积分计算,得出穿透时对铅的吸附量分别为 3.08、3.02 和 2.86 mg/g,表明随着铅进水浓度的增加,CAC-HFO 对铅的吸附量基本保持不变,仅降低 2%~7% 左右。这可能是由于进水中铅浓度的增大,导致吸附剂表面的活性点位迅速被占据达到饱和,在接触时间固定的条件下,吸附在活性点位表面的铅离子需通过扩散作用进入到吸附剂的孔径内部从而被完全吸附,因此使得吸附量略有所减小。由于穿透时,CAC-HFO 对铅的吸附量基本不受进水浓度的影响,进而可以推算出不同进水浓度下,动态小柱穿透时运行的床体积。同时,在进水

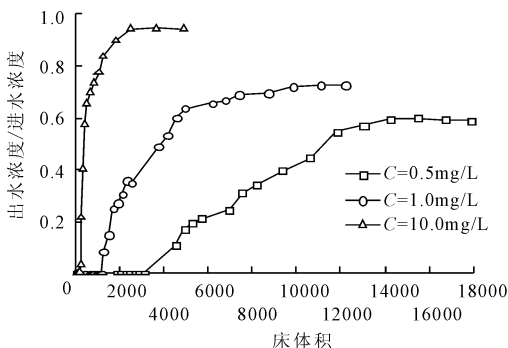


图 5 不同进水浓度下 CAC-HFO 对铅的穿透曲线

pH 值为 6, EBCT 为 0.59 min, 进水浓度为 1.0 mg/L 条件下, 对 CAC 穿透曲线进行积分计算, 得出铅的吸附量仅为 0.39 mg/g, 证明负载的纳米水合氧化铁显著提高活了活性炭对水中铅的吸附量。

2.4 空床接触时间(EBCT)的影响

图 6 为进水 pH 值为 6, 进水浓度为 1.0 mg/L, 不同空床接触时间(EBCT)条件下, CAC-HFO 动态小柱对铅的穿透曲线。由图 6 可知, 当 EBCT 分别为 0.29、0.59 和 1.33 min 时, 穿透点运行的床体积分别为 713、1121 和 7358, 即随着 EBCT 的增加, 到达穿透点时, 运行的床体积逐渐增加。

这主要是因为 EBCT 的增加, 使得溶液中的铅离子与吸附剂表面接触时间增加, 有利于通过扩散作用进行, 使铅离子完全吸附在活性点位上。一般来说, 溶液中吸附质吸附到吸附剂上主要有 3 个阶段^[14]: 外扩散阶段(吸附质通过溶液到达吸附剂表面), 颗粒扩散阶段(吸附质从吸附剂外表面扩散至

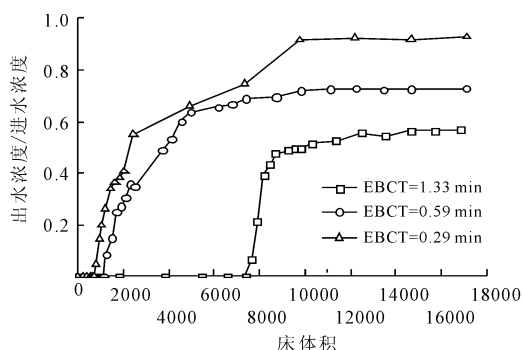


图 6 不同空床接触时间下 CAC-HFO 对铅的穿透曲线

3 结 语

通过对负载前后的活性炭进行 TEM 和 XRD 表征分析, 证明无定型的纳米水合氧化铁成功负载于活性炭上。当溶液 pH 为 4~7 时, 随着 pH 值的增加, 负载纳米水合氧化铁活性炭对铅的吸附性能逐渐增加, 其对铅的吸附量基本不受进水浓度的影响, 空床接触时间的增加, 有利于对铅吸附性能的提高。以实际河道水为处理对象, 动态小柱实验结果得出未负载活性炭的穿透点运行的床体积仅为 1223, 负载后活性炭穿透点运行的床体积增加至 11004, 表明负载纳米水合氧化铁能有效提高活性炭对实际水体中铅的吸附能力。

参考文献:

[1] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast py-

内表面)以及吸附阶段(吸附质吸附在吸附剂的内表面)。当 EBCT 从 0.29 min 增加至 1.33 min, 到达穿透点时, 运行的床体积从 713 显著增加至 7358, 表明 CAC-HFO 动态小柱对铅的吸附受接触时间的影响, 颗粒扩散阶段可能在吸附铅的过程中起主要作用。

2.5 实际河道水处理

图 7 为 CAC 和 CAC-HFO 对实际河道水中铅的穿透曲线(pH 值为 7.20, 空床接触时间为 0.59 min, 进水的铅浓度为 1.00 ± 0.05 mg/L, 其他水质指标见表 1)。结果表明, CAC 动态小柱很快就穿透, 其穿透点运行的床体积为 1223, 而 CAC-HFO 动态小柱穿透点运行的床体积为 11004, 对铅的吸附性能明显提高, 相当于模拟空床接触时间为 20min 的厂试活性炭床运行, 穿透时的运行时间分别为 17 和 152 d, 进一步证明 CAC-HFO 能有效去除实际水体中的铅。

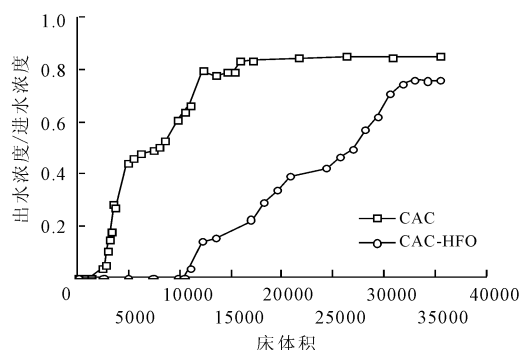


图 7 CAC 和 CAC-HFO 对实际河道水中铅的穿透曲线

rolysis bio-chars[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 513-528.

[2] 黄鑫, 高乃云, 张巧丽. 改性活性炭对镉的吸附研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008, 36(4): 508-513.

[3] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 673-701.

[4] Erto A, Giraldo L, Lancia A, et al. A comparison between a low-cost sorbent and an activated carbon for the adsorption of heavy metals from water[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224: 1531-1540.

[5] Streat M, Hellgardt K, Newton N L R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part 2. Adsorption studies[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2008, 86(1): 11-20.

[6] 许建红, 高乃云, 唐玉霖, 等. 浅析水合氧化铁的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 22-25+34.

从本研究的结果可知,改性花生壳和木屑制成的混合吸附剂对含有 K-2BP 的染料废水的处理理论上可行。由于花生壳和木屑来源丰富,容易获取,将其运用于染料废水处理做到“以废治污”,既可以让废水得到治理,又能节约处理这些废弃物所需的大量成本,更能提高两种废弃物的综合经济价值,因此改性花生壳和木屑吸附 K-2BP 技术在实际污染处理中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈为健,程贤甦,陈跃先,等. 硫酸法测定花生壳中木质素的含量[J]. 闽江学院学报, 2002, 23(2):72-73+76.
- [2] 廖朝东. 花生壳的化工利用[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(2):24-25+35.
- [3] Gurusamy A, Ruey-Shin J, Duu-Jong L. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3):263-274.
- [4] 张林生,蒋岚岚. 染料废水的脱色方法[J]. 化工环保, 2000, 20(1):14-18.
- [5] 宋应华,朱家文,陈葵,等. 大孔吸附树脂对红霉素的平衡吸附行为及其热力学性质[J]. 化工学报, 2006, 57(4):715-718.
- [6] Yu B, Zhang Y, Shukla A, et al. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption removal of copper[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 80(1-3):33-42.
- [7] 刘刚. 花生壳的妙用[J]. 化学教学, 2001(4):48.
- [8] 张庆芳,杨国栋,孔秀琴,等. 改性花生壳吸附水中 Cr^{6+} 的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(2):29-31.
- [9] 杨中志,蒋剑春,徐俊明,等. 木屑液化剩余物制备活性炭的探索研究[J]. 炭素技术, 2013, 32(2):11-15.
- [10] 周隽,翟建平,吕慧峰,等. 木屑和花生壳吸附去除水溶液中 Cr^{3+} 的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1):122-125.
- [11] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9):1361-1403.
- [12] 郭平,马小凡,康春莉,等. 天然水体中优势菌种非活性细胞吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的热力学及动力学研究[J]. 吉林大学学报(理学版), 2004, 42(4):633-635.
- [13] Yuh-Shan H. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3):681-689.
- [14] 汪芸. 亚甲基蓝在柠檬酸酯化改性麦秆上吸附的动力学和热力学行为[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学·医学版), 2009, 30(4):64-72.
- [7] Pan Bingjun, Qiu Hui, Pan Bingcai, et al. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: Behavior and XPS study[J]. Water Research, 2010, 44(3):815-824.
- [8] Chen W F. Tailoring and regeneration of granular activated carbon for perchlorate removal[D]. The Pennsylvania State University, 2005.
- [9] Chen Weifang, Cannon F S. Thermal reactivation of ammonia-tailored granular activated carbon exhausted with perchlorate[J]. Carbon, 2005, 43(13):2742-2749.
- [10] Tseng Huihsin, Su Jhihgang, Liang Chenju. Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2):500-506.
- [11] Doula M K. Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity[J]. Chemosphere, 2007, 67(4):731-740.
- [12] Lee S M, Laldawngliana C, Tiwari D. Iron oxide nanoparticles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195-196:103-111.
- [13] Phuengprasop T, Sittiwong J, Unob F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1):502-507.
- [14] Granados-Correa F, Corral-Capulin N G, Olguín M T, et al. Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite (γ - AlOOH) and goethite (α - FeOOH) [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3):1027-1034.

(上接第13页)