

陈维芳, 程明涛, 张道方. 2012. CTAC 改性活性炭去除水中砷(V)的柱实验吸附和再生研究[J]. 环境科学学报, 32(1): 150-156

Chen W F, Cheng M T, Zhang D F. 2012. Column studies on the adsorption of arsenate from water by cetyltrimethylammonium chloride-modified activated carbon and its regeneration [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(1): 150-156

CTAC 改性活性炭去除水中砷(V)的柱实验吸附和再生研究

陈维芳*, 程明涛, 张道方

上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093

收稿日期: 2011-03-20 修回日期: 2011-04-15 录用日期: 2011-04-29

摘要: 为了开发一种能有效去除水中砷的吸附材料, 研究了十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)改性活性炭后, 活性炭对水中五价砷As(V)的去除效果. 研究中利用动态小柱实验(Rapid small-scale column test, RSSCT)探讨了 CTAC 改性后活性炭对砷的吸附能力、影响吸附能力的因素和活性炭再生方法. 结果表明, CTAC 改性能有效提高活性炭对As(V)的吸附. 活性炭对As(V)的吸附受溶液 pH、空床接触时间、进水中砷浓度及水中其他离子存在的影响. 另外, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸能有效对吸附穿透后的活性炭进行再生, 再生后的活性炭可以重复使用. 同时, 柱实验中对出水 CTAC 的检测结果表明, CTAC 和活性炭的结合非常稳定.

关键词: 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC); 活性炭; 砷; 吸附

文章编号: 0253-2468(2012)01-150-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Column studies on the adsorption of arsenate from water by cetyltrimethylammonium chloride-modified activated carbon and its regeneration

CHEN Weifang*, CHENG Mingtao, ZHANG Daofang

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

Received 20 March 2011; received in revised form 15 April 2011; accepted 29 April 2011

Abstract: This study investigated the effect of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC)-modified activated carbon on the adsorption of As(V) from water. The purpose was to develop an adsorbent that could be cost-effective for As(V) removal. Rapid small column tests (RSSCTs) were set up to test the adsorption capacity for arsenic of the CTAC-modified carbon. Factors that could affect the adsorption capacity and regeneration method when carbon was exhausted were also investigated. Results indicated that CTAC modification greatly improved activated carbon's adsorption for arsenic. However, arsenic adsorption was dependent on influent pH, empty bed contact time, influent arsenic concentration and presence of interfering ions in water. $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of hydrochloric acid solution was sufficient to regenerate the activated carbon after arsenic breakthrough. Activated carbon thus regenerated could be reused. In addition, monitoring of effluent CTAC during RSSCT tests revealed that the adsorbed CTAC attached strongly to carbon surface.

Keywords: cetyltrimethylammonium chloride; activated carbon; arsenic; adsorption

1 引言 (Introduction)

砷是水中常见的污染物, 主要来源于岩层、土壤中砷的溶解及含砷工业废水的排放等 (Vaclavikova *et al.*, 2008). 由于砷具有致癌、致突变性, 已被世界卫生组织、美国环保局等多家机构认定为一种主要污染物. 长期接触或饮用含砷的水会导致皮肤、肝、肾等组织病变 (Sharma *et al.*,

2009). 因此, 从 20 世纪 90 年代开始, 很多国家和地区就开始制定更严格的砷水质指标, 如美国国家环保局规定, 所有的水处理厂必须在 2006 年初达到出水中砷低于 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准, 根据此规定, 美国估计有 3000 多个社区的水处理厂会受到影响, 进行工艺改进和提升的总费用大约在 1.95 ~ 6.75 亿美元 (ATSDT, 2000).

发展中国家由于受经济发展水平的限制, 很难

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 51078233); 上海浦江人才计划 (No. 10PJ1407900)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51078233) and the Shanghai Pujiang Program (No. 10PJ1407900)

作者简介: 陈维芳 (1972—), 女, 副教授 (博士), E-mail: chenzjzj@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: CHEN Weifang (1972—), female, associate professor (Ph. D.), E-mail: chenzjzj@gmail.com; * Corresponding author

承受这种水质标准提高所带来的水处理成本提高的压力,特别是砷污染大多集中在欠发达地区. 联合国儿童基金会的调查表明,80% 受砷污染的人群在亚洲,其中又以印度、孟加拉国最为严重(Choong *et al.*, 2007). 我国从 2007 年开始也对饮用水中的砷实行 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的新标准(李大成, 2009). 这也为我国饮用水的除砷技术提出了新的挑战,特别是在以地下水源为主要饮用水源的农村地区. 因此,开发效率高、费用低廉、操作简单的处理工艺或材料对解决砷污染,特别是欠发达地区的砷污染问题至关重要.

目前,关于饮用水除砷技术的研究很多,混凝沉淀(Baskan *et al.*, 2010)、离子交换(An *et al.*, 2010)、吸附法(Tuutijarvi *et al.*, 2010)、生物处理(郑文飞, 2009)、膜过滤(Mondal *et al.*, 2006)等技术都被证明能去除水中的砷至水质标准. 但这些工艺的效率 and 实用性受到水质条件、砷的氧化还原形态和分布形态、操作条件、对后续处理工艺的要求等因素的影响. 以混凝沉淀为例, Baskan 等(2010)研究发现,初始砷浓度为 500 和 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,分别投加 42 和 $56 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混凝剂硫酸铝,砷的去除效率能达到 100%,但产生的污泥由于砷含量较高,必须经过特殊处理,因此,该处理方法比较适用于大型水处理厂. 与混凝沉淀工艺相比,吸附法操作相对简单,一般不产生含砷污泥,且吸附材料易做成滤芯,可以进行使用点应用,针对性强(Vaughan *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2007). 但吸附材料(如活性炭)成本一般较高. 很多研究利用铁对砷的高度亲和性,通过在活性炭上加载铁的氧化物或氢氧化物对活性炭进行改性,以进一步提高活性炭的使用寿命,降低活性炭再生或更换频率,以此来降低应用成本,并取得了一定的效果(Chang *et al.*, 2010; Cooper *et al.*, 2010).

水中的砷主要以三价砷 As(III) 或五价砷 As(V) 的形式存在, As(III) 主要存在于地下水等还

原态的水中,而地表水等氧化还原电位较高的水体中则以 As(V) 为主,且水中的 As(V) 主要以含氧酸盐的形式存在. As(V) 在水体中的具体存在形态受 pH 的影响很大. 研究发现,砷酸 (H_3AsO_4) 的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 和 $\text{p}K_{\text{a}3}$ 值分别为 2.35、6.75 和 11.6 (Ringbom, 1963),也就是说, H_3AsO_4 主要存在于 $\text{pH} < 2$ 的溶液中;水体 pH 为 2~6, H_2AsO_4^- 为主要存在形态;而在常规水体的 pH 环境条件下 (pH 6~9), As(V) 主要以阴离子 HAsO_4^{2-} 的形态存在. 这表明常规水体中的 As(V) 多以 1 价或 2 价含氧阴离子的形式存在. 因此,通过阳离子表面活性剂改性增加活性炭表面的正电性将有利于对阴离子的吸附.

因此,本研究主要通过活性炭快速小柱试验 (Rapid small-scale column test, RSSCT) 来比较阳离子表面活性剂改性前后活性炭对 As(V) 的吸附能力,以及水体 pH、进水浓度、空床接触时间、其它干扰离子的存在等对吸附性能的影响. 最后对改性后活性炭在 As(V) 吸附穿透后的再生方法进行探讨. 通过对吸附和再生方法的系统研究,探讨阳离子表面活性剂改性活性炭吸附去除水中 As(V) 的可行性,为活性炭用于 As(V) 的去除研究提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料

本实验采用国药化学试剂有限公司的颗粒活性炭,比表面积为 $710 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔径体积 $0.35 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,其中,微孔(孔径 $< 2 \text{nm}$) 体积 $0.27 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 改性物质十六烷基三甲基氯化铵 (Cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) 为 Adamas 化学试剂. 表 1 为 CTAC 的结构和性质,其中,CMC (Critical micelle concentration) 为表面活性剂的临界胶束浓度,未改性活性炭和 CTAC 改性后的活性炭分别用 AC 和 AC-CTAC 表示.

表 1 阳离子表面活性剂 CTAC 结构及性质
Table 1 Characteristics of cationic polymers CTAC

表面活性剂名称	单体结构	单体分子质量	CMC/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}-\text{CH}_3$	320	1.25

其余药剂 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 Na_2SiO_3 均为化学纯, 购自国药集团化学试剂有限公司(上海).

2.2 实验方法

2.2.1 活性炭改性 称取 0.2 g 未改性活性炭, 加入到 100 mL 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CTAC 溶液中, 混合液于室温下在振荡器中振荡 5 h, 确保吸附达到饱和状态. 然后将活性炭过滤分离, 烘干待用.

2.2.2 吸附实验 砷的吸附在固定床的连续流快速小柱试验 (Rapid small-scale column Test, RSSCT) 系统中进行. RSSCT 小柱参照 Crittenden 等 (1986) 提出的方法进行设计. RSSCT 柱设计为高 13.5 cm, 直径 0.5 cm, 设计空床接触时间 (Empty bed contact time, EBCT) 为 0.53 min, 进水流速 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 活性炭颗粒直径为 200 ~ 400 目 (75 ~ 48 μm), 活性炭量 1.7 g. 用于模拟空床接触时间为 10 min, 活性炭颗粒直径为 20 ~ 40 目 (0.83 ~ 0.38 μm) 的大型活性炭床. 此动态小柱的穿透实验结果已证明与中试和厂试实验结果十分接近 (Chen *et al.*, 2007). RSSCT 进水为加入了由 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配置的砷溶液的去离子水. 起始砷浓度分别为 100、500、1000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 进水 pH 分别设置为 3、5、6、7、9, 以比较不同 pH 对吸附的影响; RSSCT 空床接触时间分别设定为 0.25、0.53 和 1 min; 为比较其它离子的存在对活性炭吸附砷的影响, 部分进水中分别加入 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 和 0.5、5.0、20.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} . 吸附进水流向为下行. 砷吸附穿透曲线的穿透点定为出水中砷浓度达到 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点.

2.2.3 再生实验 在吸附实验完成后, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液对活性炭进行再生实验. 再生溶液流量为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 流向为上行.

2.2.4 分析方法 溶液中砷的浓度由带石墨炉的原子吸收分光光度仪器分析 (TAS-990 型, 普析通用公司). 阳离子表面活性剂的检测方法采用四苯硼钠两相滴定法 (Masahiro *et al.*, 1981).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 CTAC 改性活性炭

本文初步研究探讨了十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC)、癸基三甲基溴化铵 (MTAB) 及三甲基正十四烷溴化铵 (DTAB) 等季铵盐型阳离子表面活性剂对颗粒活性炭的改性. 结果表明, CTAC 对活性炭的

改性效果最好, 经 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAC 改性后, CTAC 在活性炭上的加载量为 $0.30 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 同时, CTAC 易溶于水、无毒性、无刺激性、易生物降解、对环境毒害作用小. 因此, RSSCT 实验中选用 CTAC 对颗粒活性炭进行改性.

3.2 进水 pH 对吸附的影响

图 1 为不同 pH 条件下砷的吸附穿透曲线, 其中, 进水 As(V) 浓度为 $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 空床接触时间 (EBCT) 为 0.53 min, 图中横坐标为进水的床体积个数, 床体积个数为进水量与 RSSCT 空床体积的比值, 与活性炭床处理的水量直接相关. 从图 1 可以看出, pH 从 3 升至 5, 活性炭床运行到出水浓度为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的床体积个数从 7700 增加至 16700; 但在 pH 为 5 ~ 9 范围内, 随着 pH 的增加, 床体积个数逐渐减少; 当 pH 为 9 时, 仅能运行约 10900 个床体积.

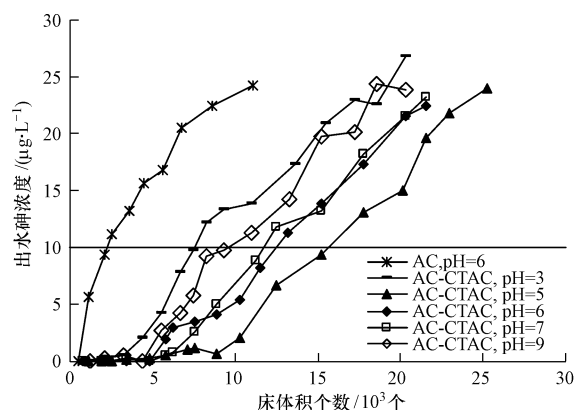
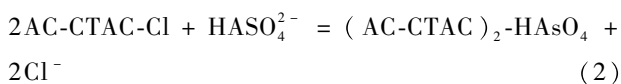
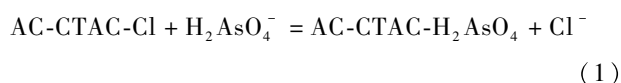


图 1 进水 pH 对砷吸附的影响

Fig. 1 Effect of influent pH on arsenic removal

从以上结果可以看出, CTAC 改性的活性炭对 As(V) 的最佳 pH 范围在 5 ~ 7 左右. 这与其他针对 As(V) 吸附研究的结果相符 (Chutia *et al.*, 2009; Pan *et al.*, 2010). Chutia 等 (2009) 用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 对沸石进行改性并用于 As(V) 的去除, 结果发现, pH 从 2 升至 6, 去除效率随 pH 增加而增加并在 pH = 6 左右达到最高, 随后 pH 再增加, 去除效率反而降低. 加载了阳离子表面活性剂的活性炭对 As(V) 的吸附多通过离子交换进行, 具体如式 (1) 和 (2) 所示.



因此, pH 的影响与 As(V) 的分布形态直接相关. pH 从 3 增至 6, H_2AsO_4^- 逐渐取代 H_3AsO_4 成为水中的主要存在形态, 1 价阴离子 H_2AsO_4^- 与 CTAC 的反离子 Cl^- 交换而被吸附, 而中性的 H_3AsO_4 只能通过物理吸附而不是离子交换去除. 因此, 在此 pH 范围内, pH 增加, 吸附量增加. 当 pH 进一步增加至大于 6 时, HAsO_4^{2-} 开始成为水中的主要形态, 每吸附 1 个单位的 HAsO_4^{2-} 需要 2 个单位的吸附点. 在吸附点 (CTAC 加载量) 一定的情况下, 对 HAsO_4^{2-} 的吸附量减小. 同时, pH 增加, OH^- 离子浓度增加, 与 As(V) 阴离子的竞争吸附增加, 这也会影响 As(V) 的吸附. 另外, CTAC 改性后活性炭对砷的吸附有显著提高. AC-CTAC 在 pH 为 6 时运行了 12600 个床体积才被穿透. 在相同 pH 条件下, 未改性活性炭 AC 仅处理了约 2200 个床体积.

实验中还同时对 RSSCT 出水中 CTAC 浓度进行了检测, 在所试验的 pH 范围内 (pH 3 ~ 9), 出水中的 CTAC 始终小于 $0.002 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明 CTAC 在活性炭上的加载非常稳定, 没有严重的脱附现象发生.

3.3 进水 As(V) 浓度对吸附的影响

图 2 为不同进水初始 As(V) 浓度下的活性炭吸附穿透曲线, 其中, 进水 pH 保持为 6, EBCT 为 0.53 min. 由图 2 可知, 随着进水中 As(V) 浓度的增加, 达到 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 穿透点时运行的床体积个数减少. 初始浓度分别为 100、500 和 $1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 穿透时运行的床体积个数分别为 22500、16700 和 5450. 本研究的 RSSCT 床体积为 2.65 mL, 对吸附穿透曲线从起点至穿透点进行积分, 得到未被吸附的 As(V) 的量. 考虑总处理水量和 RSSCT 活性炭量, 得到进水浓度为 100、500 和 $1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 穿透时单位活性炭的砷吸附量分别为 16.7、

15.8 和 $14.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 活性炭吸附量随着 As(V) 初始浓度的增加略有减少, 这可能是因为进水 As(V) 浓度高时, 活性炭表面的吸附点很快达到饱和, 吸附质必须扩散到孔径内部才能完成吸附, 在有限的接触时间下, 导致最终总的吸附量略有减小. 但总体上, 穿透时吸附量基本不受初始浓度的影响, 保持在 $15 \sim 17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 这也可以用于估算不同初始浓度下活性炭床能运行的床体积个数.

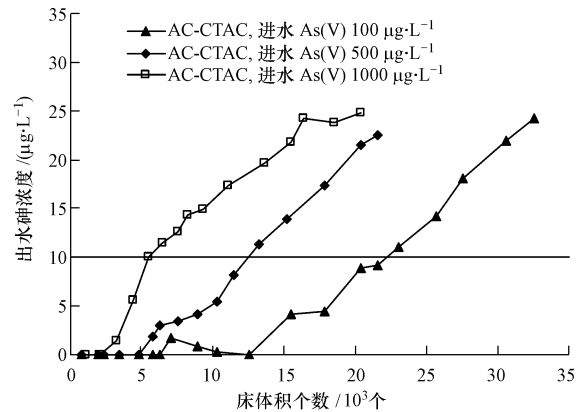


图 2 进水 As(V) 浓度对砷的吸附的影响

Fig. 2 Effect of influent As(V) concentration on arsenic removal

同样, 对未改性活性炭在 pH = 6、初始砷浓度为 $500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的穿透曲线进行积分, 得到未改性活性炭在该运行条件下穿透时砷的吸附量为 $2.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 CTAC 改性后的活性炭对砷的吸附能力有显著提高.

表 2 为一些文献中提到的吸附材料对砷的吸附能力比较. 由表 2 可知, CTAC 改性后的活性炭与其他吸附材料 (如水铁矿颗粒、红土等) 相比, 对砷的吸附能力要高出很多. 改性后活性炭吸附能力的提高弥补了活性炭本身价格较高的不足. Min 等 (2008) 用铁改性活性炭, 吸附能力要高于本研究 CTAC 改性后的活性炭, 但 Min 等的改性过程需要

表 2 不同吸附材料对砷的吸附能力比较

Table 2 Comparison of adsorption capacities by a variety of adsorbents

吸附材料	砷起始浓度 $/(\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	床体积个数 ^a /个	砷负载量 ^b $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	文献来源
聚丙烯胺树脂	278	7.0	7730	11.3	Awual <i>et al.</i> , 2009
水铁矿颗粒	51	7.6	39000	1.8	Westerhoff <i>et al.</i> , 2005
红土	500	5.5	920	5.3	Maiti <i>et al.</i> , 2008
钙化矾土	2000	7.0	275	0.61	Ayoob <i>et al.</i> , 2007
铁改性活性炭	60	7.6 ~ 8.0	10500	26.8	Min <i>et al.</i> , 2008
AC-CTAC	100	6.0	22500	16.7	本研究

注: a. 表示达到 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 穿透点时的床体积个数, b. 穿透时吸附材料的砷负载量.

将改性溶液升温至 60 °C，操作比较复杂，且涉及到能源消耗的问题。因此，本研究的改性方法还是有一定的优势。

3.4 空床接触时间 (EBCT) 对吸附的影响

在 EBCT 的影响实验中, RSSCT 进水 pH = 6、As(V) 浓度 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图 3 为不同 EBCT 下 AC-CTAC 对 As(V) 的吸附穿透曲线。从图 3 中可见, 随着 EBCT 的增加, 活性炭吸附穿透前能运行的床体积个数增加。这主要是因为 EBCT 增加, 溶液中的 As(V) 有更多的时间扩散到活性炭的吸附点而被吸附。研究中还对 EBCT 为 0.53 min 的 RSSCT 试验进行了重复, 唯一不同的是在出水中砷浓度达到 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后实验中断, RSSCT 在闲置 7 d 后重新启动。在中断实验中, 重新启动后, 出水中砷又回到 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 并额外运行了 7300 个床体积的出水才开始再次穿透。这表明在闲置过程中, 已吸附的砷经历孔径内扩散, 向活性炭更深的吸附点迁移, 使得表面的吸附交换点在重新启动后可用于更多的砷吸附。吸附质从溶液中被吸附可分为 3 个阶段: 外扩散 (溶液到吸附剂外表面)、内扩散 (外表面到吸附剂内孔) 和表面吸附 (在固体表面被吸附) 过程 (Demarco *et al.*, 2003)。本研究结果表明, 砷在活性炭固定床中的吸附可能主要受到内扩散过程的影响, 砷和活性炭的接触时间直接影响吸附过程。因此, 用活性炭柱实验来进行吸附能力筛选, 可能比传统的吸附平衡实验更接近实际固定床运行。实际运行中受接触时间的影响, 吸附很可能不能达到平衡状态。

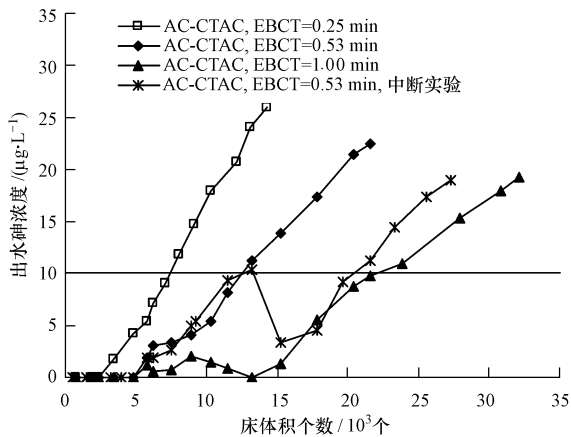


图 3 空床接触时间对砷吸附的影响

Fig. 3 Effect of EBCT on arsenic removal

3.5 干扰离子的存在对吸附过程的影响

图 4 为进水中分别加入了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、

SiO_3^{2-} (以 SiO_2 计) 和 PO_4^{3-} 等干扰离子后对砷吸附的影响, 其中, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PO_4^{3-} 的浓度分别为 0.5、5.0 和 20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他进水条件为: As(V) 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH = 6、EBCT = 0.53 min。从图 4 可以看出, Cl^- 、 NO_3^- 对砷的吸附影响较小。没有干扰离子时, RSSCT 穿透时床体积个数为 12600; 加入 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 或 NO_3^- , 穿透时运行的床体积个数在 11300 左右; 含有 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 的进水对砷的吸附影响要大于 Cl^- 或 NO_3^- , 穿透时运行的床体积个数分别为 9200 和 8900, 比没有干扰离子时降低了 23.3% 和 25.8%。进水中 PO_4^{3-} 离子对砷的吸附影响最大, 进水中 PO_4^{3-} 的浓度分别为 0.5、5.0 和 20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 床体积个数分别比没有干扰离子时降低了 11%、35% 和 62%。干扰离子的存在对砷吸附的影响与离子的水合度、离子本身的结构有关。 PO_4^{3-} 的化学结构、在溶液中的水合程度与砷酸盐离子最相近, 因此, 竞争吸附效果最明显 (Maiti *et al.*, 2008)。相比之下, SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 与砷酸盐的相似度次之。而单价 Cl^- 或 NO_3^- 的水合度最低, 结构也与砷酸盐相似度低, 因此, 与砷的竞争吸附最低。虽然 PO_4^{3-} 与砷的竞争吸附最大, 但一般饮用水源中, PO_4^{3-} 的浓度不会很高。地下水中可能硅酸盐浓度较高。从研究结果可以看出, 阳离子表面活性剂改性后的活性炭还是有较高的选择性。进水 SiO_3^{2-} 的浓度是砷的 40 倍时, 运行的床体积个数才减少了 25%。

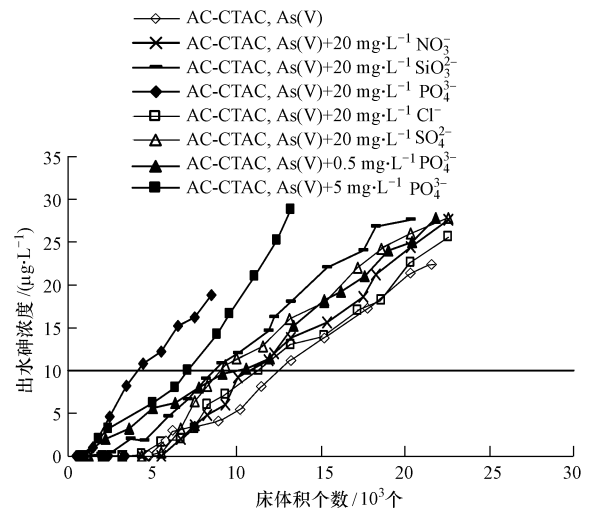


图 4 干扰离子对砷的吸附的影响

Fig. 4 Effect of interfering ions on arsenic removal

3.6 活性炭再生

本文对进水As(V) 浓度 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 进水 pH 为 6, EBCT 为 0.53 min 的 RSSCT 在吸附饱和后进行了再生实验, 再生液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液, 吸附和再生过程重复 2 次. 图 5 是 2 次再生时出水中砷和 CTAC 浓度随再生液床体积的变化情况. 由图 5 可知, 盐酸对活性炭的再生非常有效. 在再生溶液的 pH 下, As(V) 多以中性 H_3AsO_4 的形态存在, 因此, 很容易从阳离子表面活性剂上脱离出来. 经 300 个床体积的盐酸溶液后, 95% 以上的砷被脱附. CTAC 在活性炭上的吸附较稳定, 经 500 个床体积后, 约有 5% 的 CTAC 脱附, 出水中 CTAC 的浓度始终在 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下.

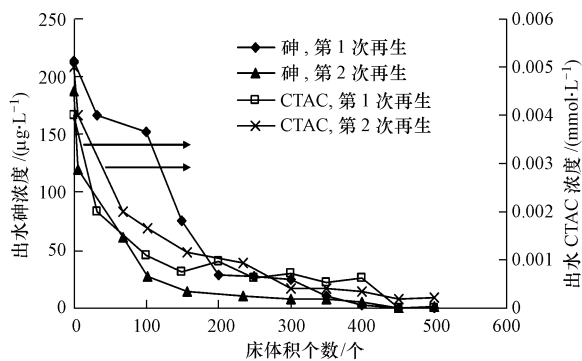


图 5 再生过程中出水中砷和 CTAC 浓度

Fig. 5 Arsenic and CTAC concentration in effluent during regeneration

图 6 为再生后活性炭的吸附穿透曲线. 由图 6 可知, 经再生后, AC-CTAC 的吸附能力略有降低, 每次再生都导致运行的床体积个数降低约 7.5%. 这可能与再生过程导致一部分 CTAC 流失有关, 但总体而言, CTAC 改性后的活性炭能经过多次再生使用, 经 2 次再生后运行的床体积个数仍在 10000 以上.

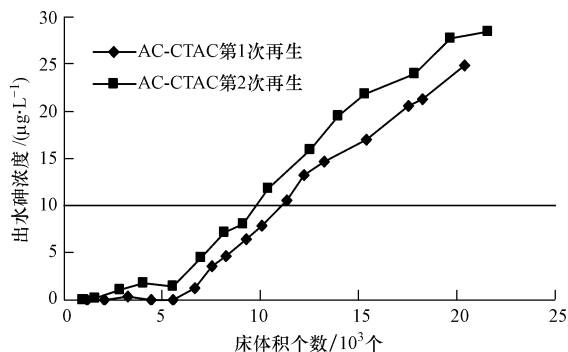


图 6 再生后活性炭吸附穿透曲线

Fig. 6 Arsenic breakthrough curves after carbon regeneration

4 结论 (Conclusions)

1) RSSCT 实验证明, 用 CTAC 改性能显著提高活性炭对水中 As(V) 的吸附能力. 在 pH = 6、空床接触时间 0.53 min、进水 As(V) 浓度 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 改性后活性炭运行 22500 个床体积后出水才达到 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷穿透点, 吸附能力能达到 $16.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 与此相比, 未改性的活性炭仅能运行 2200 个床体积, 吸附能力仅为 $2.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2) 活性炭对 As(V) 的吸附受水的 pH 条件、空床接触时间、进水 As(V) 浓度、水中干扰离子的影响. 在 pH 为 5 ~ 9 的范围内, 低 pH 有利于吸附. pH 对 As(V) 吸附的影响主要是由于 pH 对 As(V) 在水中分布形态的影响. 另外, 空床接触时间越长, 砷扩散到活性炭吸附点的机会越大, 因而吸附量也越高. 吸附床运行的床体积个数随着进水 As(V) 浓度的提高而降低, 但活性炭总的吸附量基本与进水浓度无关. 水中干扰离子的存在会降低活性炭对砷的吸附能力. 相同浓度下, 干扰离子对砷吸附影响的排序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^-$.

3) $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸能有效对活性炭进行再生, 经 300 个床体积的盐酸再生后, 95% 被吸附的砷被脱附. 再生后的活性炭能重复使用.

4) 本研究的改性方法不需加热等工艺, 改性操作相对简单, 改性后对 As(V) 的吸附能力有明显提高. 同时改性效果比较稳定, 在吸附和再生过程中 CTAC 脱附现象不明显. 活性炭可以多次再生后重复使用. 因此, 有很好的应用前景, 可用于水处理厂的活性炭固定床或做成滤芯作为砷的去除工艺. 但大规模生产还需进一步研究探讨.

致谢 (Acknowledgement): 感谢上海理工大学实验室闻海峰和路荣春老师在实验过程中提供的帮助.

责任作者简介: 陈维芳 (1972—), 女, 副教授, 主要从事环境工程水和废水处理方向研究. E-mail: chenzjzj@gmail.com.

参考文献 (References)

- ATSDT (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological profile for arsenic [S]. Washington, D. C.: US Department of Health and Human Services, Public Health Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- An B, Fu Z, Xiong Z, et al. 2010. Synthesis and characterization of a new class of polymeric ligand exchangers for selective removal of arsenate from drinking water [J]. Reactive & Functional Polymers,

- 70: 497-507
- Awual R M, Jyo Akinori. 2009. Rapid column-mode removal of arsenate from water by crosslinked poly (allylamine) resin [J]. *Water Research*, 43: 1229-1236
- Ayoub S, Gupta A K, Bhakat P B. 2007. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB) [J]. *Separation and Purification Technology*, 52: 430-438
- Baskan M B, Pala A. 2010. A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate [J]. *Desalination*, 254: 42-48
- Chang Q, Lin W, Ying W. 2010. Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 184: 515-522
- Chen W F, Parette R B, Zou J, *et al.* 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon [J]. *Water Research*, 41: 1851-1858
- Choong T S Y, Chuah T G, Robiah Y, *et al.* 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water; an overview [J]. *Desalination*, 217: 139-166
- Chutia P, Kato S, Kojima T, *et al.* 2009. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 204-211
- Cooper A M, Hristovski K D, Ler T M, *et al.* 2010. The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr)oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 183: 381-388
- Crittenden J C, Berrigan J K, Hand D W. 1986. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity [J]. *Journal WPCF*, 58 (4): 313-319
- DeMarco M J, SenGupta A K, Greenleaf J E. 2003. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent [J]. *Water Research*, 37: 164-176
- Gupta A, Sankararamkrishnan N. 2010. Column studies on the evaluation of novel spacer granules for the removal of arsenite and arsenate from contaminated water [J]. *Bioresource Technology*, 101: 2173-2179
- Hong H J, Kim H, Baek K, *et al.* 2008. Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon [J]. *Desalination*, 223: 221-228
- 李大成. 2009. 国家饮用水标准与砷、镉去除技术 [J]. *污染防治技术*, 22(2): 74-76
- Li D C. 2009. The technology of removal of arsenic and cadmium, national drinking water standard [J]. *Pollution Control Technology*, 22 (2): 74-76 (in Chinese)
- Masahiro T, Hiromi M, Nakamichi Y. 1981. Determination of cationic surfactants by two-phase titration [J]. *Analytical Chemistry*, 53: 1957-1959
- Maiti A, DasGupta S, Basu J K, *et al.* 2008. Batch and column study: adsorption of arsenate using untreated laterite as adsorbent [J]. *Ind Eng Chem Res*, 47: 1620-1629
- Min J, Chen W F, Cannon F S. 2008. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 42 (9): 3369-3374
- Mondal P, Majumder C B, Mohanty B. 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 137: 464-479
- Pan Y F, Chiou C T, Lin T F. 2010. Adsorption of arsenic(V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD) [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 17: 1401-1410
- Ringbom A. 1963. *Complexation in Analytical Chemistry* [M]. New York: Interscience Publisher
- Sharma V K, Sohn M. 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation [J]. *Environmental International*, 35: 743-759
- Tuutijarvi T, Lu J, Sillanpaa M, *et al.* 2010. Adsorption mechanism of arsenate on crystal-Fe₂O₃ nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 136(9): 897-905
- Vaclavikova M, Gallions G P, Hredzak S, *et al.* 2008. Removal of arsenic from water streams; an overview of available techniques [J]. *Clean Techn Environ Policy*, 10: 89-95
- Vaughan R L, Reed B E. 2005. Modeling of As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach [J]. *Water Research*, 39(6): 1005-1114
- Westerhoff P, Highfield D, Badruzzaman M, *et al.* 2005. Rapid small-scale column tests for arsenate removal in iron oxide packed bed columns [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 131(2): 262-271
- Young L, Wu S, Chen J P. 2007. Modification of activated carbon by polyaniline for enhanced adsorption of aqueous arsenate [J]. *Ind Eng Chem Res*, 46(7): 2133-2140
- 郑文飞. 2009. 发展中国家饮用水除砷技术探讨 [J]. *化学工程与装备*, 10: 182-185
- Zheng W F. 2009. Technologies for arsenic removal in developing countries [J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 10: 182-185 (in Chinese)