

改性沸石/羟基氧化铁复合材料 对亚甲基蓝的吸附性能

李敏, 李娜, 张庆乐, 黄秋香

(泰山医学院化工学院, 山东 泰安 271016)

摘要: 以改性沸石/羟基氧化铁复合材料作为吸附剂,通过静态吸附实验,研究了不同因素影响下复合材料对废水中亚甲基蓝的吸附性能。研究表明:改性沸石/羟基氧化铁复合材料对亚甲基蓝有很好的去除效果,当废水 pH 值为 13.0,吸附平衡时间为 20min 时,向电解质 (NaNO_3) 浓度为 0.01mol/L 的含亚甲基蓝 50mg/L 的废水中投加 5g/L 改性沸石/羟基氧化铁复合材料,亚甲基蓝去除率达到 94.65%。Langmuir 型方程比 Freundlich 型方程对等温吸附实验数据拟合效果更好,D-R 方程分析表明,该吸附以物理吸附为主。分别用拟一级、拟二级动力学方程和颗粒内扩散模型对吸附动力学过程进行拟合。结果表明,拟二级动力学方程对实验数据拟合效果较好,扩散过程以膜扩散为主。

关键字: 改性沸石/羟基氧化铁复合材料;亚甲基蓝;吸附;动力学方程;吸附等温线

中图分类号: X703.0647.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2013)05-0034-07

STUDY ON THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE BY FEOOH-MODIFIED ZEOLITE

LI Min, LI Na, ZHANG Qing-le, HUANG Qiu-xiang

(Taishan Medical University Chemistry engineering college, Tai'an city
Shandong 271016, China)

Abstract: Using zeolite/ ferric hydroxide composite as adsorbent, we study the adsorption of composite materials on methylene blue wastewater under different factors in the static adsorption experiment. The results show that the removal of zeolite / ferric hydroxide composite to methylene Blue is good, when pH value is 13.0, adsorption equilibrium time is 20min, the concentration of methylene blue is 50mg/L, the dosage of zeolite / ferric hydroxide composite materials is 5g/L, the removal rate of methylene blue can reach 94.65 % Langmuir adsorption equation can describe the adsorption isotherms experiment data better than Freundlich adsorption equation and the analysis of D-R equation suggests that this adsorption is mainly by physical ones. Using pseudo-first order equation, pseudo-second order equation and Particle diffusion model for process fitting, Results showed that pseudo-second order equation can describe experimental data well and the diffusion process dominated by membrane diffusion.

Keywords : Modified zeolite/ferric hydroxide composite; methylene blue; adsorption; kinetic equation; adsorption isotherm

近年来,随着人们生活水平的提高和对美的追求,纺织品的产量和质量有了大幅度的提高,染料正朝着抗光解、抗氧化和抗生物降解的方向发展。所有这一切都导致了印染废水的治理越来越难,印染废水对环境的污染越来越严重。印染废水因其水量大、水质波动大、污染组分复杂且含量高、色度、化学需氧量和生化需氧量均较高等特点,成为国内外难处理的工业废水之一。常用的染料废水处理方法主要有絮凝^[1]、反渗透^[2]、化学氧化^[3]、萃取和吸附等,其中吸附法因成本低、效率高、简单易操作,对有毒物质不敏感等特点而受到广泛重视^[4-5]。

铁是地球上丰度很高的元素之一,铁(氢)氧化物,如针铁矿(α -FeOOH)、赤铁矿(α -Fe₂O₃)及无定形铁氢氧化物是土壤、沉积物和水体中广泛存在的矿物,通常为纳米级大小,具有较大的比表面积和较强的吸附能力,对各类环境介质中污染物的迁移转化过程具有重要影响。但由于纳米羟基氧化铁颗粒细微,在水溶液中易于失活和团聚,且难于固液分离,使其在环保领域的应用受到一定限制^[6]。许多学者利用沸石^[7]、硅藻土^[8]、活性炭^[9]等作载体对铁氧化物进行负载可提高其在水溶液中的分散性能,增强其去除效果。

本实验采用改性沸石/羟基氧化铁复合材料作吸附剂,对亚甲基蓝废水进行处理,探讨 pH 值、电解质浓度、吸附剂浓度、反应时间和亚甲基蓝初始浓度等因素对吸附性能的影响,并利用等温吸附方程和动力学方程分析其吸附机理,为其用于染料废水的治理提供理论和实践基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用原料均为国药集团生产,主要有氯化铁(FeCl₃·7H₂O)、硝酸钠(NaNO₃)、沸石(来自天津市瑞金特化学品有限公司,为化学纯)、羧甲基纤维素钠(C₆H₇(OH)₂OCH₂COONa)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)。除沸石外,其他试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

六联变速搅拌机(上海沪南科学仪器厂)、752S 型紫外可见分光光度计、pHS-2 型酸度计(上海雷磁仪器厂)、电热鼓风干燥箱(上海齐新科学仪器有限公司)、水浴恒温振荡器(上海跃进医

疗器械厂)、温度计(天津星塔仪表公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 改性沸石/羟基氧化铁的制备

称取 20.0g 沸石加入到一定体积的 1.0mol/L 氯化铁溶液中,在磁力搅拌器上搅拌使其充分混匀,缓慢加入一定量 2.0mol/L 的氢氧化钠溶液调节其 pH 至 7.0。室温静置 7d 后,抽滤,置于 105℃ 烘箱中烘干,磨细待用。配制 50ml 质量浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0% 的羧甲基纤维素钠溶液,置于水浴恒温振荡器上溶解。溶解后分别向其中加入 5g 沸石/羟基氧化铁复合材料,在具有加热功能的磁力搅拌器上加热搅拌 2 h,温度控制在 50~60℃。反应完毕后抽滤,在电热鼓风干燥箱中烘干,温度控制在 100℃,干燥后磨细待用。

1.3.2 吸附实验

将亚甲基蓝试剂溶解在一定体积的蒸馏水中配制模拟水样,原液浓度为 100 mg/L,使用时逐级稀释至所需浓度。吸附实验均在磁力搅拌器上进行,反应温度为室温(25℃)。在一系列 100 mL 的试剂瓶中加入一定量吸附剂,然后加入不同浓度亚甲基蓝溶液,盖好瓶塞并摇匀,置于磁力搅拌器上反应一定时间。吸附过程中,为使溶液保持在设定的 pH 值,用 0.1mol/L HCl 或 0.1mol/L NaOH 进行调节,经吸附平衡后,各溶液用 0.45μm 的滤膜过滤,利用 752S 紫外可见分光光度计在 665nm 处测定滤液中亚甲基蓝吸光度,计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率和吸附量。

$$\text{去除率}/\%=(C_0-C)/C_0 \times 100 \quad (1)$$

$$D(\text{mg/g})=(C_0-C)V/(m \times 1000) \quad (2)$$

式中: C_0 为吸附前亚甲基蓝浓度,mg/L; C 为吸附后亚甲基蓝浓度,mg/L; D 为复合吸附剂吸附量,mg/g; V 为吸附溶液体积,mL; m 为复合吸附剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 改性剂浓度对去除率的影响

分别取 0.1000g 改性复合材料置于试剂瓶中,改性剂(羧甲基纤维素钠)浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0%。固定吸附温度为 25℃,调节溶液的 pH 为 13.0。用此处理 10ml(50mg/L)的亚甲基蓝溶液,在磁力搅拌器上搅拌 60min,于 665nm 波长处测其吸光度,并计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率,结果如图 1 所示。由图 1 可看出,

随着改性剂浓度的增加，亚甲基蓝的去除率有所下降，改性剂浓度为 0.1% 去除率最高，达到 94.12%。因此选用改性剂浓度为 0.1% 的改性复合材料。

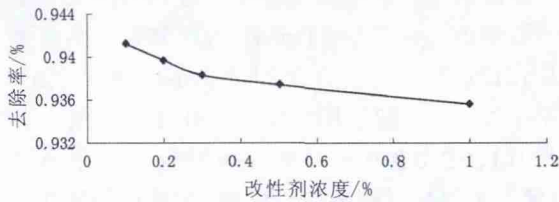


图 1 改性剂浓度对亚甲基蓝去除率的影响

2.2 pH 对去除率的影响

量取 5 份 10mL 浓度为 50mg/L 的亚甲基蓝溶液，依次放入 6 个洁净干燥的试剂瓶中，用 0.1mol/L HCl 或 0.1mol/L NaOH 调节溶液的 pH 分别为 5.0、7.0、9.0、11.0、13.0 后，然后依次加入改性沸石/羟基氧化铁复合材料，使其质量浓度为 5 g/L，室温下在磁力搅拌器上以一定转速搅拌 60min，抽滤后取滤液，测其吸光度，计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率，结果见图 2。图 2 表明，在 pH 为 5.0~13.0 的范围内，随着 pH 的增大，亚甲基蓝的去除率显著升高，当 pH 为 13.0 时，亚甲基蓝的去除率达到 93.79%。因为随着 pH 值的降低，H⁺浓度增加，改性复合材料表面的负电荷数量减少，不利于带正电荷的亚甲基蓝阳离子染料的吸附。同时酸性条件下吸附点位染料阳离子和溶液中 H⁺的竞争同样不利于亚甲基蓝的吸附，溶液 pH 值的增大会增加 OH⁻的浓度，同时改性复合材料表面少量含氧官能发生电离和水化，表面产生水化层，有利于阳离子染料的吸附。因此选择 pH 为 13.0。

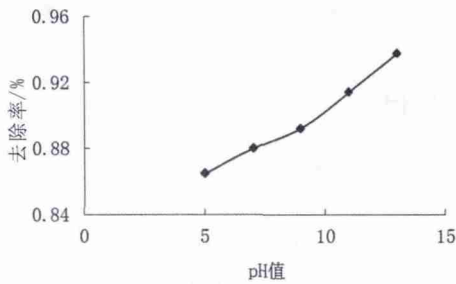


图 2 pH 对去除率的影响

2.3 改变离子浓度对去除率的影响

取 5 份不同电解质浓度的初始质量浓度为 50mg/L 的亚甲基蓝溶液 10ml，电解质浓度分别为

0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 mol/L，之后分别加入改性复合材料使其质量浓度为 5g/L，并将 pH 调至 13.0，室温下在磁力搅拌器上搅拌 1h 后于 665nm 波长处测其吸光度，计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率，结果如图 3 所示。由图 3 可知，随着电解质浓度的增加，亚甲基蓝的去除率逐渐增加，在电解质浓度但去除率仅从 94.77% 增大到 95.17%，可以看出在不同离子强度下亚甲基蓝吸附容量变化不大，离子强度不是影响亚甲基蓝吸附的主要因素。

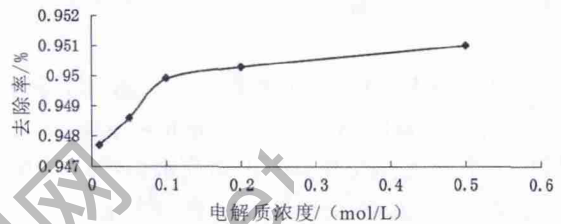


图 3 离子强度对去除率的影响

2.4 改性复合材料浓度对去除率的影响

取 5 份电解质浓度为 0.01mol/L 的 50mg/L 的亚甲基蓝溶液 10ml，依次放入 5 个洁净干燥的试剂瓶中，然后加入改性沸石/羟基氧化铁复合材料，使其浓度分别为 5、10、15、20、25g/L，调节 pH 至 13.0，室温下于磁力搅拌器搅拌 60min，抽滤，取滤液测其吸光度，计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率，结果如图 4 所示。由图 4 可知，随着吸附剂浓度的增加去除率有所增大，但去除率总体的变化幅度较小。当投加量为 5g/L 时，去除率达到 94.78%，继续增加投加量，去除率变化不大，所以选择 5g/L 为最佳投加浓度。

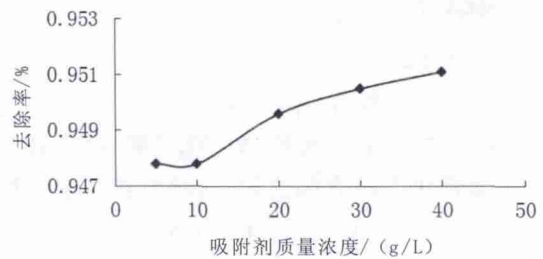


图 4 改性复合材料的浓度对去除率的影响

2.5 搅拌时间对去除率的影响

量取 7 份电解质浓度为 0.01 mol/L 的 50mg/L 亚甲基蓝溶液 10mL，依次放入 7 个洁净干燥的试剂瓶中，各自加入改性沸石/羟基氧化铁复合材料使其质量浓度为 5g/L，调节 pH 为 13.0，在室温下

分别搅拌 5、10、20、30、40、50、60 min,抽滤,取滤液,测其吸光度,计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率,结果见图 5。由图 5 可以看出,改性复合材料对亚甲基蓝的吸附属于快速吸附,当反应时间为 10 min 时,对亚甲基蓝的去除率达到 93.79%,继续延长搅拌时间对去除率影响不大。为了确保能达到吸附平衡,选择其吸附平衡时间为 20min。

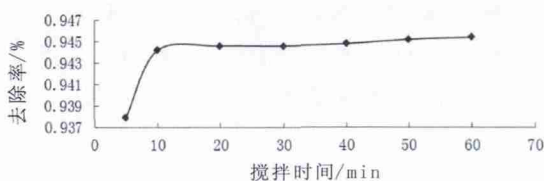


图 5 搅拌时间对去除率的影响

2.5.1 亚甲基蓝在复合吸附剂上的动力学方程

利用拟一级动力学方程(Lagergren 方程)、拟二级动力学方程(Mckay 方程)来描述固液吸附的动力学行为,探讨吸附过程的机理。

(1) 拟一级动力学方程

Lagergren 拟一级吸附速率方程是进行固液吸附体系模拟分析的常用模型之一,其表达式为:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3)$$

式中: Q_t 为吸附剂 t 时的吸附量, mg g^{-1} ;

k_1 为拟一级吸附动力学速率常数, min^{-1} 。对 Lagergren 方程从 $t=0$ 到 $t>0$ ($Q=0$ 到 $Q>0$) 进行积分,写成直线形式为:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

以 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对 t 作图,若得到一条直线,则证明拟一级动力学模型可描述该吸附过程,且可通过斜率和截距计算 k_1 和 Q_t 。

(2) 拟二级动力学方程

Mckay 方程也是描述吸附行为的一种常用模型,其表达式形式为:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (5)$$

对 Mckay 方程从 $t=0$ 到 $t>0$ ($Q=0$ 到 $Q>0$) 进行积分,写成直线形式为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(k_2 Q_e)} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

其中初始吸附速率 $h = k_2 Q_e^2$; k_2 为拟二级动力学速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以 $\frac{t}{Q_e}$ 对 t 作图,若得到

一条直线,则证明拟二级动力学模型可描述该吸附过程。

2.5.2 亚甲基蓝在复合吸附剂上的动力学研究

对初始浓度为 50 mg/L 的亚甲基蓝废水在吸附剂的拟一级动力学方程和拟二级动力学方程的线性拟合分别如图 6 和图 7 表示。通过拟合算出的直线的截距和斜率计算得出吸附剂对废水中亚甲基蓝的吸附动力学参数见表 1,其中 $Q_{e, \text{exp}}$ 和 $Q_{e, \text{cal}}$ 分别为平衡吸附量的实验值和计算值^[10]。

从表 1 中的数据可以看出,采用拟一级动力学方程对数据进行拟合,其相关系数为 0.9433,而采用拟二级动力学方程拟合的直线的相关系数为 0.9999,模型计算值与实验值吻合较好,说明二级动力学方程对该体系适用,可以很好地描述吸附剂对废水中亚甲基蓝的动力学吸附。

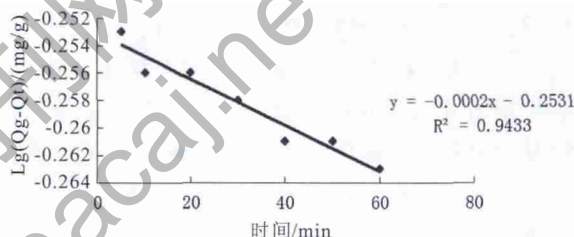


图 6 亚甲基蓝在改性复合材料上的一级动力学拟合

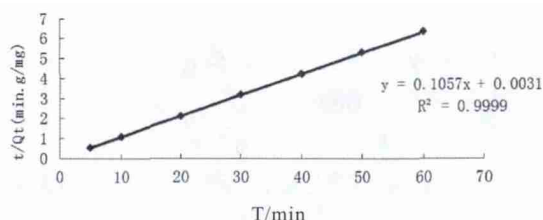


图 7 亚甲基蓝在改性复合材料上的二级动力学拟合

表 1 吸附剂对亚甲基蓝拟一级动力学·拟二级动力学参数

动力学方程	$Q_{e, \text{cal}}/\text{mg g}^{-1}$	K/min^{-1}	R^2
拟一级动力学方程 $Q_{e, \text{exp}}/\text{mg g}^{-1}$	9.457	-0.0002	0.9433
拟二级动力学方程 9.454	9.456	0.1052	0.9999

2.5.3 扩散机理研究

液相吸附的机理由 3 个基本过程组成:一是吸附质在吸附剂粒子表面液膜内扩散,即膜扩散;二是粒子内的细孔扩散和表面扩散,即是内扩散;三是在细孔表面吸附反应阶段^[11]。吸附过程的总速率取决于上述过程最慢的阶段,一般而言,上述最后一步的吸附反应速度很快迅速在微孔表面各点上建立吸附平衡,因此,总的吸附速率由膜扩

散、内扩散或由两者共同控制。Weber-Morris 方程也常用来研究吸附过程，其具体形式如下：

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

式中：C 为斜率；

k_{id} 为颗粒内扩散速率常数。

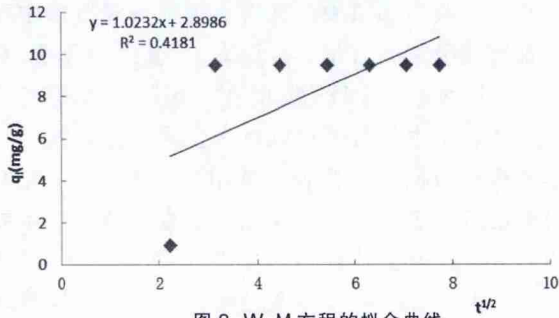


图 8 W-M 方程的拟合曲线

如果吸附过程符合颗粒内扩散过程，根据(7)式作图，可得一条直线，见图 8 所示。由于直线斜率不过原点，因此可确定亚甲基蓝在改性复合材料上两种扩散方式都存在。为进一步确定亚甲基蓝在改性复合材料上的吸附速率控制步骤，采用粒子内扩散模型方程对吸附动力学数据进行分析。

Boyd 颗粒内扩散方程^[12]：

$$(8)$$

$$(9)$$

式中：F 为平衡接近系数；

d 为吸附剂的平均粒径，m；

D_i 为以吸附量作基准的有效扩散系数，

$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

qt 为吸附剂 t 时刻的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ；

qe 为吸附总量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。以 kt 和 t 作图为一直线，见图 9 所示。由于直线不过原点，因此以膜扩散为主。

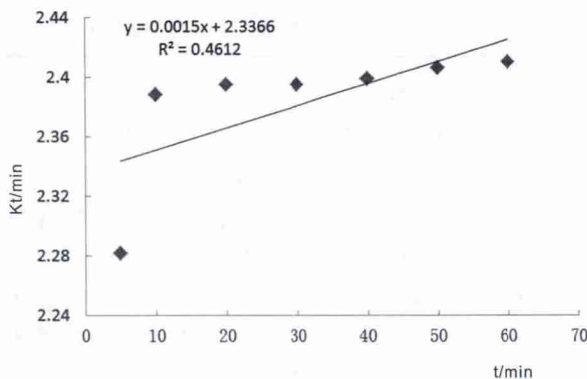


图 9 Boyd 方程的拟合曲线

2.6 初始质量浓度对去除率的影响

取 7 组电解质浓度为 0.01 mol/L 初始质量浓度分别为 2、5、10、20、30、40、50mg/L 的亚甲基蓝溶液 10 ml，改性羟基氧化铁的浓度为 5 g/L，用氢氧化钠溶液将 pH 调至 13.0，在 25 °C 下搅拌 20 min，取滤液，测其吸光度，计算改性复合材料对亚甲基蓝的去除率，结果如图 10 所示。由图 10 可知，随着初始浓度的增大，去除率有所下降，但总体去除率仅从 95.67% 降至 94.65%，变化幅度很小，50 mg/L 时的去除率仍很大，因此吸附位点未完全达到饱和，仍然可以继续增大初始浓度。

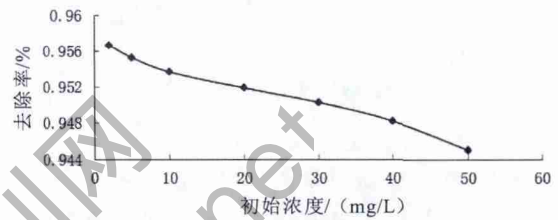


图 10 初始浓度改变对去除率的影响

2.6.1 亚甲基蓝在改性复合材料上的吸附平衡研究

吸附是指溶液中的溶质在界面层浓度升高的现象。水中的颗粒物对溶质的吸附是一个动态平衡过程，在固定的温度条件下，当吸附达到平衡时，颗粒物表面的吸附量(G)与溶液中溶质平衡浓度(C)之间的关系，可用吸附等温线表达。即 Freundlich 型和 Langmuir 型，简称为 F 型和 L 型。

F 型等温式为：

$$G = kc^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

若两侧取对数，则有

$$\lg G = \lg k + \frac{1}{n} \lg c \quad (11)$$

以 $\lg G$ 对 $\lg c$ 作图可得一条直线。

L 型等温式为：

$$G = G^0 c / (A + c) \quad (12)$$

式中： G^0 为单位表面上达到饱和时间的最大吸附量；A 为常数。转化为

$$1/G = 1/G^0 + (A/G^0)(1/c) \quad (13)$$

以 $1/G$ 对 $1/c$ 作图，同样得到一条直线。

2.6.2 亚甲基蓝在复合吸附剂上的吸附等温线

吸附温度为时，利用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对亚甲基蓝在复合吸附剂上的吸附等温数据进行拟合，结果分别如图 11 和图 12 所示。

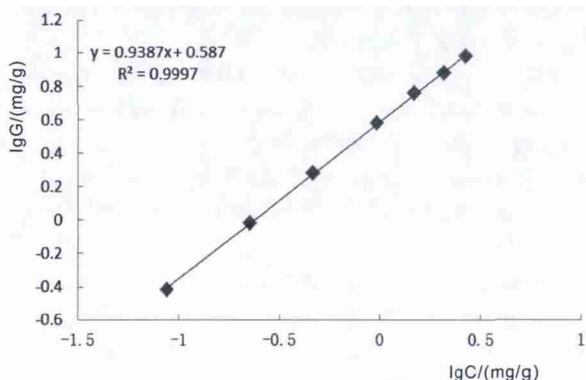


图 11 亚甲基蓝在改性复合材料上的吸附等温线 F 型

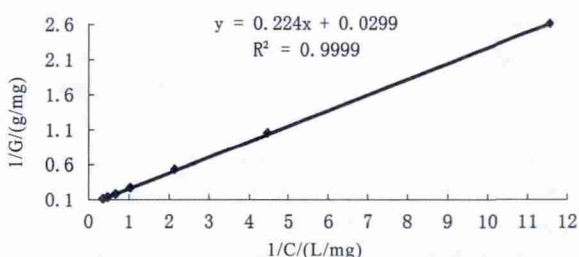


图 12 亚甲基蓝在改性复合材料上的吸附等温线 L 型

利用 Freundlich 和 Langmuir 方程对数据进行分析,结果见表 2。

表 2 在复合吸附剂上亚甲基蓝的 Freundlich 回归和 Langmuir 回归分析

T/°C	Freundlich			Langmuir				
	Freundlich equation	1/n	K	R²	Langmuir equation	C ⁰ (mg/g)	A	R²
25	y = 0.9387x + 0.587	0.9387	3.864	0.9997	y = 0.224x + 0.0299	33.44	7.491	0.9999

从表 2 中的拟合结果可以看出,吸附等温线的趋势符合 Langmuir 等温式和 Freundlich 等温式。但 Langmuir 方程对实验数据的拟合效果更好,说明亚甲基蓝在复合材料上的吸附属于单分子层吸附。

2.6.3 吸附机理研究

为了进一步说明吸附机理,采用 D-R 方程对实验数据进行拟合,结果见图 13 所示。

D-R 方程:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (14)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (15)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (16)$$

式中: q_m 为最大饱和吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); β 是与吸附能有关的常数; R 是气体常数, $8.314\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})$; c_e 是吸附平衡时亚甲基蓝的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); T 为绝对温度 (K); E : 吸附活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 吸附的平均活化自由能 E 的数值大小可以反映该吸附的机制是物理的或化学的, 活化能值的大小是估计吸附机理非常有益的手段, 通常认为物理吸附的活化能通常不会超过化学吸附的活化能。一般说来, 物理吸附速度较快, 需要的活化能较小, 一般不会超过 $8.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 化学吸附的活化能 $8.0\text{--}16.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。经计算得 E 为 $2.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明亚甲基蓝在改性复合材料上的吸附以物理吸附为主。

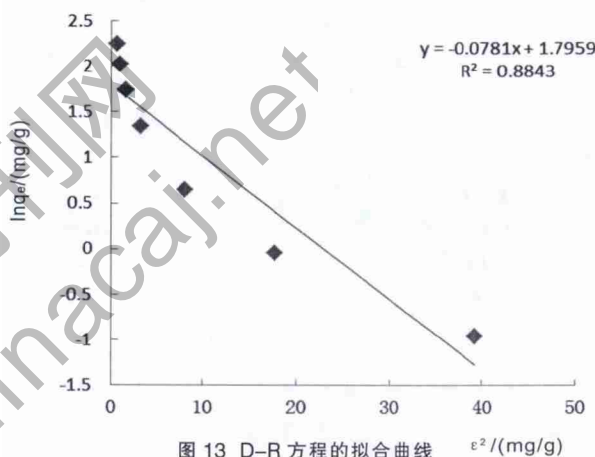


图 13 D-R 方程的拟合曲线

2.7 复合吸附剂重复使用性能

由于低 pH 下复合吸附剂对亚甲基蓝的吸附效果较差, 所以用酸对复合吸附剂进行再生。将吸附后的复合吸附剂用去离子水清洗数次, 加入 $50\text{mL} 0.5\text{mol/L HCl}$ 浸泡 1h , 分离出复合吸附剂, 用去离子水清洗数次, 再用于亚甲基蓝的吸附。结果表明, 用 0.5mol/L HCl 对亚甲基蓝进行解吸, 5 次后的再生率均在 90% 以上, 再生后的复合吸附剂能有效的对亚甲基蓝进行吸附, 表明复合吸附剂具有较好的机械强度和重复使用性。

3 结论

(1) 改性剂的浓度为 0.1% 时, 所制得的改性沸石/羟基氧化铁复合材料, 对亚甲基蓝有较好的吸附效果。

(2) 改性沸石/羟基氧化铁复合材料吸附亚甲基蓝的最佳实验条件为: 当改性复合材料的浓度为 5g/L , 搅拌时间为 20min , pH 值为 13.0, 电解

质浓度为 0.01mol/L 时,对亚甲基蓝的去除率达到 94.65%。

(3)利用拟二级动力学方程可以很好的描述亚甲基蓝在复合吸附剂上的吸附动力学行为,对其扩散机理进行研究发现亚甲基蓝在改性复合材料上的吸附以膜扩散为主;Langmuir 模型可以很好地描述亚甲基蓝在复合吸附剂上的吸附,说明该吸附过程为单分子层吸附;利用 D-R 方程对实验数据进行拟合,表明亚甲基蓝在复合吸附剂上的吸附以物理吸附为主。

参考文献

- [1]TAK-HYUN K,PARK C,YANG J, et al. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials B,2004,112:95-103.
- [2]WANG S,BOYJOO Y,CHOUEIB A, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [J]. Water Research, 2005, 39:129-138.
- [3]OGUZ E,KESKINLER B. Comparison among O₃, PAC adsorption, O₃/ HCO₃⁻, O₃/ H₂O₂ and O₃/ PAC process for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution [J]. Dyes and Pigments, 2007, 74:329-334.
- [4]QADA EE I, ALLEN S J, WALKER G. Adsorption of basic dyes

from aqueous solution onto activated carb [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 135:174-184.

[5]BARKAN N, ASSABBANE A, NOUNAH A, et al. Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent[J]. Desalination 2009, 235:264-275.

[6]张美一, Wang Yu, Zhao, Dongye, 等。稳定化的零价 Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米颗粒在土壤中国砷作用机理 [J]. 科学通报, 2009, 54 (23):3637-3644.

[7]邹丽娜,许艳芳,马兴华,等。铁氧化物/沸石对亚甲基蓝和铜离子的吸附[J]. 郑州大学学报(理学版), 2009, 41(3):78-84

[8]姚煌,彭进平,余倩,等。硅藻土负载羟基氧化铁的及除磷性能研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(5):24-27.

[9]张高生,曲久辉,刘会娟,等。活性炭/铁氧化物磁性复合吸附材料的制备及去除水中酸性橙 的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26 (11):1763-1768.

[10]李坤权,郑正,罗兴章,等。KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2010, 30(2):174-179.

[11]CHEN H, ZHAO Y, WANG A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(10): 346-354.

[12][19] GASSER M S, MORAD G A, ALY H F. Equilibrium and kinetics study of Cd() and U() adsorption from aqueous solutions by modified Sorrels cement[J]. Adsorption, 2006, 12(10): 65-76.

~~~~~  
(上接第 50 页)

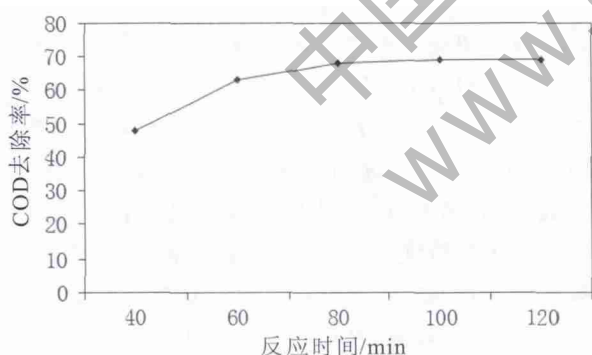


图3 时间对去除效率的影响

COD 去除率达到最高值 68.0%, 此时废水 COD 降为 2 432 mg/L。超过 80 min 后,去除率趋势变缓。停留时间过长会增加耗铁量,增加处理成本,另外反应时间过长不利于工程应用。因此,微电解时间确定在 80 min 较为合适。

## 4 结论

本文以铁碳微电解法预处理制药废水,实验结果表明:利用微电解处理制药废水时,当反应时

间为 80 min,铁碳比为 2:1, pH=4 时,废水 COD 从 7 600 mg/L 下降至 2 432 mg/L, COD 最高去除率达到 68.0%, 可见利用微电解法预处理制药废水是可行的。但试验中存在一个问题,铁碳填料随反应次数的增加,铁消耗后铁碳比例会降低,铁的补充量及时间节点难以控制,这在工程中需要优化与总结。

## 参考文献

[1]于振国.制药废水特性及其处理方法的研究进展[J].广东化工, 2010,37(06):230-232 .

[2]李宇庆,马楫,钱国恩.制药水处理进展[J].工业水处理,2009,29 (12):5-7.

[3]李天鹏,荆国华,周作明.微电解技术处理工业废水的研究进展及应用[J].工业水处理,2009,29(10):9-13.

[4]姜国保.微电解作用机理及反应器研究现状[J].中国环境管理干部学院学报.2010,20(06):65-67.

[5]周立峰,费学宁,李婉晴,等.铁碳微电解预处理制药废水的实验研究[J].环境科学与管理,2010,35(05):101-102.

[6]包木太,王娜,陈国庆,等. Fenton 法的氧化机理及在废水处理中的应用进展[J].化工进展,2008,27(5):660-665.