

水合氢氧化铁的制备及其去除水中四环素的研究

陈华¹, 潘倩¹, 罗汉金^{2,3,4}

(1. 广东省环境保护工程研究设计院, 广东广州 510635; 2. 华南理工大学环境与能源学院, 广东广州 510006; 3. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东广州 510006; 4. 广东省环境风险防控与应急处置工程技术研究中心, 广东广州 510006)

摘要 对水合氢氧化铁(HFO)用于水中四环素的去除进行研究。通过 XRD、BET 和 FTIR 对自制的 HFO 进行表征。探讨不同反应条件对 HFO 去除四环素的影响。试验结果表明, 当初始四环素(TC)溶液 pH 为 6.5, HFO 投加量为 1 g/L, 反应 18 h 时, TC 的去除率达 92.3%, 表明 HFO 能有效去除水中的 TC。初始 pH 为酸性、偏中性的条件下 TC 的去除效果较碱性条件下好。pH > 6.5 时发现, 随着 pH 的增大, TC 的去除率逐渐减小。同时对 HFO 去除 TC 的机理进行了初步探讨。

关键词 水合氢氧化铁; 四环素; 去除机理

中图分类号 S181.3; X703 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)08-223-03

Preparation of Iron Hydrrous Oxides (HFO) and Its Application in Removal of Tetracycline from Wastewater

CHEN Hua¹, PAN Qian¹, LUO Han-jin^{2,3,4} (1. Guangdong Environmental Protection Engineering Research & Design Institute, Guangzhou, Guangdong 510635; 2. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006; 3. The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education, Guangzhou, Guangdong 510006; 4. Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Center for Environmental Risk Prevention and Emergency Disposal, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract Iron hydrrous oxides (HFO) was applied to remove tetracycline (TC) from aqueous solutions. The synthesized HFO was characterized by XRD, BET and FTIR. The removal efficiency of TC and the effects of system parameters were investigated. Experimental results showed that HFO possessed good removal efficiency of TC, in the experiment, the TC removal efficiency could reach 92.3% after 18 hours at the dosage adding of 10 g/L HFO at pH 6.5. The concentration decrease of TC is more effective in acidic and neutral pH. When pH value > 6.5, with the increase of pH value, TC removal rate decreases. In addition, the mechanisms of removal were also speculated.

Key words Iron hydrrous oxides; Tetracycline; Removal mechanism

四环素类(TCs)抗生素作为一种广谱性的抗生素被广泛应用于畜牧业和水产养殖业。其主要用于预防和治疗疾病或是促进有机体的生长。由于四环素的施用仅有部分被动物体吸收并发生代谢, 投加的大部分抗生素仍然以活性形式(母体或代谢产物)随粪便和尿液排出体外。当使用动物粪便作为有机肥料施用于土壤时, 其中所含的大量抗生素将随之转移到土壤中。尽管其环境含量较低, 但是由于长期的积累, 然后经过食物链的生物富集、浓缩, 直至传递放大, 最终对人类的健康造成危害。

近年来, 在土壤、地表水、地下水、动物体内都有检出低浓度兽药报道。Pawelzick 等调查的德国西北部的 14 处使用动物粪便作为肥料的土壤发现, 其中表层土壤(1~30 cm)中土霉素出现的最大浓度为 27 μg/kg, 四环素为 443 μg/kg, 氯霉素为 93 μg/kg。当中至少有 3 处以上的农用土壤 TCs 的浓度超过欧盟医药产品的限值(100 μg/kg)^[1]。张树清测定分析了我国 7 个省、市、自治区的典型规模化养殖畜禽粪中四环素类抗生素的含量, 研究发现四环素在猪粪样品中平均含量为 5.22 mg/kg, 在鸡粪样品中的平均含量为 2.63 mg/kg^[2]。城市污水处理厂作为污水最终处理处置场所其出水也检测出抗生素的残留。潘寻等采集了北京市两家污水处理厂的二沉池回流污泥, 其中 TCs 的检出浓度达到 166.5~2 296.4 μg/kg^[3]。目前国内外的研究主要集中于不同的粘土矿物^[4]等对其吸附特征, 利用水合氢氧化铁(HFO)去除

四环素的研究鲜有报道。水合氢氧化铁颗粒因粒径小, 颗粒的比表面积和表面能大, 具有优越的吸附性能, 被广泛运用于处理污水。该研究通过制备出性能良好的 HFO, 考察其不同条件下对水体中四环素的去除效果, 同时初步探讨四环素在 HFO 作用下的反应机理, 以期对四环素类药物污染的治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 试剂包括四环素盐酸盐(纯度 ≥ 95%, 美国 sigma 公司), 分子量 480.90; 在 25 °C 下 pK_{a1} ~ pK_{a3} 分别为 3.3、7.7 和 9.7。乙腈(色谱纯), 甲醇(色谱纯), 其它化学试剂均为分析纯; 试验用水为超纯水(18 MΩ Milli-Q)。

1.2 氢氧化铁的制备方法 用新配的 0.01 mol/L HCl 溶液 500 ml 溶解 8 g Fe(NO₃)₃, 该溶液配制完成后, 用 0.1 mol/L 的新配 NaOH 溶液迅速滴加至最终 pH 为 7.0。制备的悬浊液于室温下静置 48 h, 然后使用抽滤装置进行真空抽滤。用超纯水清洗 3~5 次, 得到的氢氧化铁固体样置于真空烘箱中 60 °C 烘 10 h, 最后在氮气保护下密封保存。

1.3 HFO 的表征 采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, 德国 Bruker 公司)对制备的 HFO 进行晶粒度分析(Cu 靶, Kα 线); 步长 0.02°, 扫描速度 17.7 s/step。采用氮吸附比表面测定仪(BET, NAVO 2200, 美国 Quantachrome 公司)测定制备的纳米铁的比表面积(样品在 200 °C 脱气 12 h, 液氮 77 K)。采用 KBr 压片技术在 Bruker Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪上获得样品的傅立叶红外光谱(FTIR)。对于每一个 FTIR 分析样品, 称取少量的样品和一定量的 KBr, 并在玛瑙研钵中研磨 10 min, 然后压片。谱图的采集范围为

400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。

1.4 试验方法 在一系列50 ml的碘量瓶(带玻璃塞)中,各加入100 mg/L的四环素溶液(电解液0.01 mol/L NaCl)25 ml(pH=6.5,除pH试验外),并向瓶中通氮气10 min(以赶出氧气,模拟无氧环境),然后加入氢氧化铁固体粉末,立即塞紧瓶塞。在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以150 r/min振荡,定时(10、30、60、120、180、240、360 min)取样,迅速经0.45 μm 微孔滤膜过滤,并用HPLC法测定四环素的浓度。四环素用高效液相色谱仪(日本Shimadzu公司)测定,色谱柱:Agilent HC-C18,5 μm ,4.6 \times 250 mm;测定条件:流动相为0.01 mol/L草酸:乙腈:甲醇=45:35:20(体积比),流速为1.0 ml/min,检测波长为360 nm,样品量:20 μl ^[5]。

2 结果与分析

2.1 样品的表征 图1显示的是自制HFO的X射线衍射(XRD)图。结果表明,在衍射角度(2θ)为10~60 $^{\circ}$ 时,自制的HFO是无定形的水合氧化铁。通过对自制的HFO进行氮吸附表面测定(BET),其结果显示,HFO的比表面积为310.5 m^2/g 。这个结果和Gu^[5]、Goldberg^[6]等制备的HFO的结果相吻合,其两者制备的HFO比表面积分别为322和290 m^2/g 。

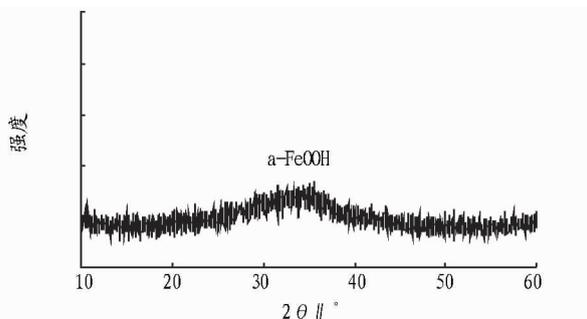


图1 HFO的XRD图

2.2 HFO对TC去除

2.2.1 不同HFO用量对TC去除率的影响。试验条件:25 ml,初始浓 $C_0=100$ mg/L的四环素溶液(0.1 mol/L NaCl), $T=25$ $^{\circ}\text{C}$,溶液初始pH=6.5,考察在不同量的HFO(0.5、1.0、2.0 g/L)作用下,TC去除变化研究。试验结果(图2)表明,25 $^{\circ}\text{C}$ 下反应24 h,TC的去除率随HFO加入量的增加而增大。由于HFO的比表面积达到310.5 m^2/g ,在HFO表面存在大量的吸附位,污染物被吸附并固定于HFO的吸附位上,直接导致污染物的去除。投加量较小时,HFO表面积较小,对应的吸附性能较弱,吸附速率慢;而投加量加大时,HFO表面积也相对较大,吸附性能较强。当HFO用量为1.0 g/L时,反应18 h时,去除率已达92.3%。HFO对四环素的去除效果较好。

2.2.2 初始pH对HFO去除TC的影响。同时在研究pH对HFO去除四环素的影响时发现,如图3所示,pH在3.6至6.5期间,pH对HFO去除四环素的影响并不明显,在pH>6.5时发现,随着pH的增大,TC的去除率逐渐减小。这一方面与HFO、四环素在pH>6.5时都带负电荷有关,随着pH的增大,这种静电效应越来越明显,从而导致了TC的去除率

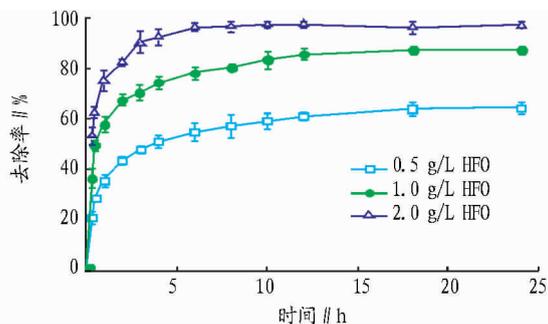


图2 HFO用量对TC去除率的影响

随着pH的增大而降低。同时随着pH的增大,溶液呈碱性,水溶液中缺乏 H^+ ,铁离子会转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀覆盖在纳米铁表面,阻碍HFO对四环素的吸附。

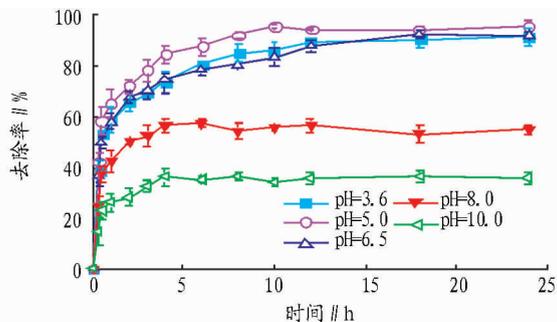


图3 不同初始pH对TC的去除率的影响

2.3 HFO去除TC反应机理研究

2.3.1 HFO与TC反应前后XRD的变化分析。在试验中观察到,自制的HFO是棕黄色的微细的胶体颗粒,颗粒悬浮性较差,静置一段时间后就沉淀于烧杯底部。XRD光谱分析的结果如图4所示,自制的HFO是无定形的水合氧化铁。同时试验中使用BET比表面积测定仪测得自制的HFO的比表面积为310.5 m^2/g ,拥有较大的比表面积。对比反应前后HFO的XRD光谱变化,发现在HFO和TC的反应体系中,HFO基本没有发生晶态的变化,因为在该体系中HFO主要是起到吸附溶液中的TC,同时HFO的价态较为稳定,并未发生HFO被氧化等现象。

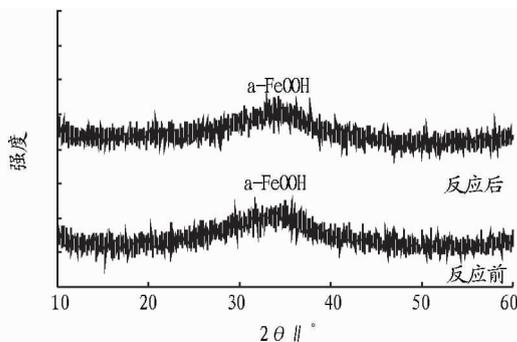


图4 HFO吸附四环素前后的XRD图

2.3.2 HFO与TC反应前后红外光谱的变化分析。通过红外光谱产生的吸收曲线的峰形、峰强等数据,可以定性判断化合物是否存在某些官能团,通过四环素的特征官能团的判断可知四环素是否已经吸附到HFO表面。从图5可知,四环素在400~4 000 cm^{-1} 处存在多处吸收峰,但是四环素的

特征官能团基本都集中在 $1\ 200 \sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处,如在 $1\ 673$ 、 $1\ 619$ 、 $1\ 586$ 、 $1\ 537$ 、 $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 处都存在四环素的特征吸收峰。由此可知,四环素的化学结构中存在多个可解离的官能团,因此也表现出如图 6 所示的在不同 pH 下带不同电荷。其主要官能团是 $-\text{NH}_2$ 、不同 C 环上的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 等。

在对比研究反应前后如图 7 所示的 HFO 红外光谱的变化时发现,在 HFO 吸附了 TC 后,在 $1\ 537$ 、 $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$ 处均存在吸收峰,这两个吸收峰分别是由于 HFO 吸附了 TC 后,TC 的 NH_2 (氨基化合物) 和 $\text{C}=\text{C}$ 骨架结构伸缩振动得到的。这也有力地证明了四环素吸附于 HFO 上。

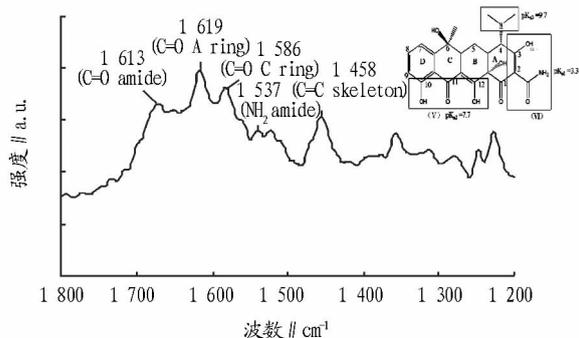


图 5 四环素标准物质的红外光谱图

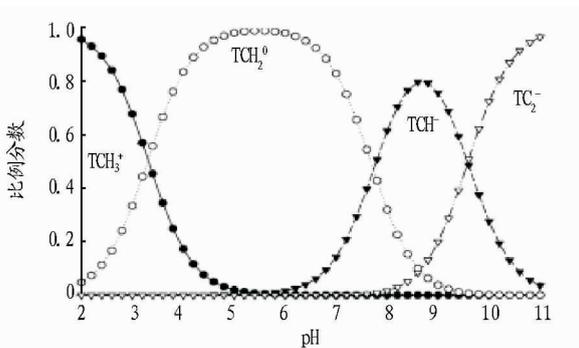


图 6 四环素在不同 pH 下的存在形态^[5]

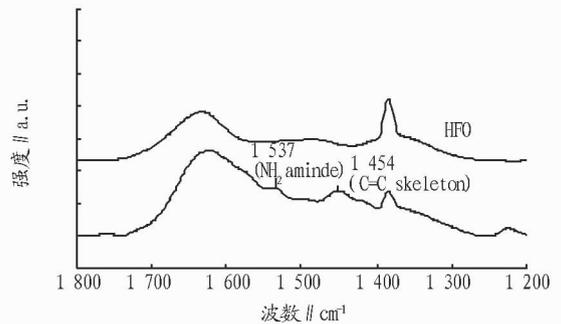


图 7 HFO 吸附四环素前后的红外光谱图

3 结论

(1) 经研究发现, HFO 由于本身较大的比表面积, 因此表现出良好的吸附性, 能有效地吸附去除水中的四环素。

(2) HFO 去除 TC 受到 pH 的影响, pH 在 3.6 至 6.5 期间, pH 对 HFO 去除四环素的影响并不明显, 在 $\text{pH} > 6.5$ 时发现, 随着 pH 的增大, TC 的去除率逐渐减小。

(3) 通过 HFO 吸附机理分析, HFO 吸附 TC 仅存在物理吸附, 并不存在化学吸附。

(4) 由于 HFO 制备较易, 对环境的影响较小, 且制备成本较低, 可以作为今后 TC 废水处理的有效吸附药剂。

参考文献

- [1] PAWELZICK H T, HÖPER H, NAU H, et al. A survey of the occurrence of various tetracyclines and sulfamethazine in sandy soils in northwestern Germany fertilized with liquid manure [C]//SETAC Euro 14th Annual Meeting, Prague, Czech Republic, 2004: 18–22.
- [2] 张树清. 规模化养殖畜禽粪有害成分测定及其无害化处理效果 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2004.
- [3] 潘寻, 黄伟伟, 强志民. 高效液相色谱-质谱联用法同步测定城市污水处理厂活性污泥中的多类抗生素残留 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(4): 448–452.
- [4] 万莹, 鲍艳宇. 四环素在土壤中的吸附与解吸以及镉在其中的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 85–90.
- [5] GU C, KARTHIKEYAN K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydroxides [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(8): 2660–2667.
- [6] GOLDBERG S, JOHNSTON C T J. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. J. Colloid Interface Sci, 2001, 234: 204–216.
- [7] DIAMANTIS V, AIVASIDIS A. Two-stage UASB design enables activated-sludge free treatment of easily biodegradable wastewater [J]. Bioprocess Biosyst Eng, 2010, 33: 287–292.
- [8] MARTIN MA, DE LA RUBIA MA, MARTIN A, et al. Kinetic evaluation of the psychrophilic anaerobic digestion of synthetic domestic sewage using an upflow filter [J]. Bioresour Technol, 2010, 101: 131–137.
- [9] 杨学朝, 郑重. 厌氧折流板反应器-接触氧化工艺处理果汁废水 [J]. 环境污染与防治, 2008, 30(9): 90–92.
- [10] 王显胜, 黄继国, 邹东雷, 等. ABR-接触氧化-化学氧化组合工艺处理垃圾渗滤液方法研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 53–55, 69.
- [11] SKIADAS I V, GAVALA H N, LYBERATOS G. Modelling of the periodic anaerobic baffled reactor (PABR) based on the retaining factor concept [J]. Water Res, 2000, 34: 3725–3736.
- [12] BARBER W P, STUCKEY D C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review [J]. Water Res, 1999, 33: 1559–1578.
- [13] 张波, 陈金龙, 张炜铭, 等. 厌氧折流板反应器处理化纤厂棉浆粕综合废水的实验研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(3): 209–212.
- [14] YOUNG J C. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters [J]. Water Sci Technol, 1991, 24: 133–155.
- [15] 喻学敏, 许明, 周军, 等. 水力停留时间对厌氧折流式反应器处理印染废水运行效果影响的研究 [J]. 环境污染与防治, 2010, 32(4): 44–47.
- [16] 潘杨, 黄勇, 沈耀良, 等. 厌氧折流板反应器处理有机农业废水的实验研究 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(7): 504–507.
- [17] 吴慧芳, 孔火良, 王世和. 缺氧折流板反应器的流体及污泥颗粒运动分析 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31(4): 45–47.
- [18] 钟启俊. 折流板厌氧反应器 (ABR) 处理碱减量印染废水的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [19] XING J, BOOPATHY R, TILCHE A. Model evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor treating molasses wastewater [J]. Biomass Bioenergy, 1991, 5: 267–274.
- [20] 方战强, 陈晓雷, 成文, 等. SBR 降解动力学研究 [J]. 环境工程, 2009, 3(4): 659–653.
- [21] 王存政, 李建萍, 黄继国, 等. ABR 反应器基质降解动力学有关参数的实验研究 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2004, 34(S1): 149–151.

(上接第 210 页)