

D201 负载 Fe(III) 深度处理含 As(III) 废水

李福勤¹, 王少雄¹, 杨晓松², 杜佳¹, 邵立南², 胡建龙²

(1. 河北工程大学城市建设学院, 河北邯郸 056038; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 研究了强碱性大孔型阴离子交换树脂 D201 负载 Fe(III) 的纳米吸附材料在不同的试验条件下对含 As(III) 废水深度处理效果的影响。结果表明: D201 - Fe 对 As(III) 的最大静态吸附容量为 43 mg/g; 动态吸附容量为 1 092 mg/L; 动态吸附处理的最佳 pH 范围是 7 ~ 8; 当废水中含有一定量的硫酸根离子和氯离子时, D201 - Fe(III) 对 As(III) 仍具有较高的吸附能力; 采用 8% 氢氧化钠和氯化钠混合溶液再生效果较好, 再生度达到 80% 以上。

关键词: As(III); 深度处理; 再生; 共存离子

中图分类号: X303

文献标识码: A

Removal of As(III) from waste water by D201 - Fe(III)

LI Fu-qin¹, WANG Shao-xiong¹, YANG Xiao-song², DU Jia¹, SHAO Li-nan², HU Jian-long²

(1. School of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: The effects of macroporous and strong alkaline anion exchange resin D201 modified with Fe(III) on the adsorptive capacity for As(III) in waste water under different experimental conditions. The results show that dynamic adsorption capacity was 1120mg/1092mg/L. And the static adsorption capacity was 43 mg/L. The optimum range of pH was 7 ~ 8 for D201 - Fe adsorbing As(III). The adsorption capacity of D201 - Fe for As(III) was still high in the presence of SO_4^{2-} , Cl^{-1} . And the static adsorption capacity is 43mg/g. The regeneration extent of D201 - Fe can reach 80% treated by the NaOH and NaCl with the concentration of 8%.

Key words: As(III); advanced treatment; pH; regeneration; co-existing ions

砷是“五毒”元素(As、Hg、Cd、Pb、Cr)之一,其中三价砷的毒性最大。砷通过自然的迁移或是人类活动进入土壤和水体,并随生物链进入人和动植物的体内并积累。人体砷中毒后会引发黑足病、角质化等皮肤病及癌症等^[1]。为了严格控制砷污染,许多地区将砷的排放标准提高到满足《中华人民共和国地表水环境质量标准》(GB3838-2002) III类水标准,即处理过的废水中的砷浓度不得高于 0.05 mg/L^[2-5]。

目前国内外除砷技术主要有离子交换法、膜分离法和吸附法^[6]。虽然膜处理法的出水水质很好,但是膜法处理之后的浓水中含有高浓度的 As

(III),它并没有从水中分离出来,很容易造成二次污染。离子交换技术和吸附法都存在选择性差、不易再生的问题,给工程的实际应用带来了困难。为此找出一种适用于深度处理含 As(III) 废水的吸附剂和再生方法十分迫切。潘炳才等以 D201 为载体将 HFO 载入树脂中形成纳米吸附材料对 As(V) 进行吸附并取得了很好的效果^[7]。徐伟等以 D301 负载 Fe 去除饮用水中的 As(V)^[8]。朱慧杰^[9]等以负载纳米铁吸附剂去除饮用水中的 As(III) 都取得了良好效果。本文主要研究 D201 负载 Fe(III) 深度处理含 As(III) 废水的效果以及影响因素,为其工程应用提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

D201 - Fe(III) 由北京矿冶研究总院提供; 三氧化二砷(As_2O_3)、氯化铁、盐酸、氯化钠、氢氧化钠、氢氧化钙、硫酸钠等均为分析纯。

As(III) 储备液的制备: 取三氧化二砷 2.112 g 溶解到 50 mL 装有 10% 的氢氧化钠的烧杯中, 然后将烧杯中的溶液倒入 1 000 mL 的容量瓶中, 再用去离子水定容至刻度线。

pH 计(PHS - 3C, 上海精科有限公司), 砷的测定采用 AFS - 933 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)、全温度恒温培养振荡器(苏坤 SKY - 2112B)。

1.2 静态试验

称取 8 份 0.2 g 的 D201 - Fe 于 8 只 250 ml 锥形瓶中, 依次加入 100 ml 初始 As(III) 浓度为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L 的溶液。将这 8 个锥形瓶放入全温度恒温培养振荡器中, 调节温度(298K), 转速 120 r/min 下进行吸附, 24 h 后取出测定溶液中 As(III) 的浓度, 并按式(1) 计算吸附容量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times 0.1}{0.2} \quad (1)$$

式中: C_0 - As(III) 的初始质量浓度, $\mu\text{g/L}$; C_e - 吸附平衡时 As(III) 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; q_e - D201 - Fe 对 As(III) 的吸附容量, $\mu\text{g/g}$ 。

1.3 动态试验

动态试验装置是自制的直径 39 mm 有机玻璃管, 长 1 000 mm, 树脂填装高度 600 mm。原水由高位水箱流入吸附柱内的上部, 吸附柱底部设滤网, 处理后水由底部引出。以自来水配制含 AS(III) 废水浓度为 400 $\mu\text{g/L}$, 平均流速 21.5 m/h。并考察 pH 值、共存离子对吸附性能的影响。

2. 试验与分析

2.1 静态最大吸附容量

静态试验结果如图 1。

由图 1 可以看出 D201 - Fe(III) 对 As(III) 的吸附容量随着原溶液中 As(III) 的浓度的增大而不断增大, 当原溶液中 As(III) 浓度达到一定的值

后, 吸附容量值不再增大, 最大吸附容量为 43 mg/g。

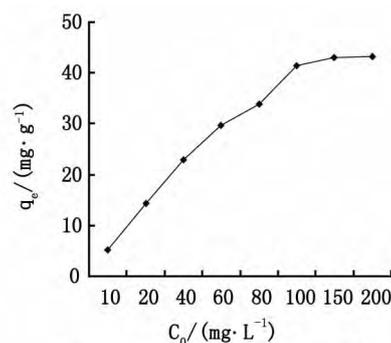


图1 静态最大吸附容量

Fig.1 The static adsorption capacity

2.2 动态吸附容量

动态试验结果如图 2 所示。

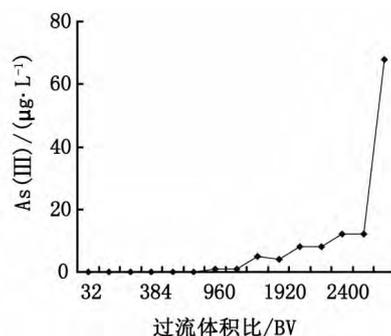


图2 动态吸附容量

Fig.2 Dynamic adsorption capacity

以地表水 III 类要求, 砷含量小于 50 $\mu\text{g/L}$ 为标准, 由图 2 可知, D201 - Fe 的过流体积比为 2 800 BV, 动态吸附容量为 1 092 mg/L。

2.3 pH 对吸附性能的影响

在动态条件下, 通过向含砷废水中投加氢氧化钠(NaOH) 和盐酸(HCl) 来调节 pH, 试验结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 在 pH 值小于 7 时, 随着 pH 值的升高, D201 - Fe 对于 As(III) 的吸附容量逐渐增大; pH 值大于 7 以后, 随着 pH 值的增加, 吸附容量反而下降。这是由于, 在酸性条件下, 已载铁随着酸性的增加流失增大, 部分砷与铁结合随着流出, 因此, 酸性越大, 吸附容量越小, 而在碱性条件下, 氢氧根(OH^-) 将与亚砷酸根(AsO_2^-) 发生竞争, pH 值越大, 这种竞争越强烈, 吸附容量将减少, 当氢氧根浓度高到一定程度, 将属于再生状态, 出水中 As(III) 浓度还会高出原水中含量。为此, D201 - Fe 对于 As(III) 的吸附最佳 pH 值范围为 7 ~ 8。

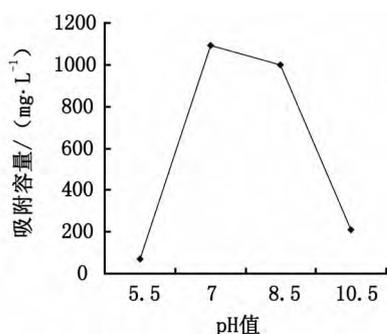


图3 pH值对除As(III)效果的影响

Fig.3 Impact of pH on adoption capacity of As(III)

2.4 共存离子的影响

在动态试验水样中投加不同浓度的硫酸根离子和氯离子进行试验,结果如图4所示。图4说明在一定范围内的硫酸根离子、氯离子对D201-Fe吸附As(III)的影响不大。

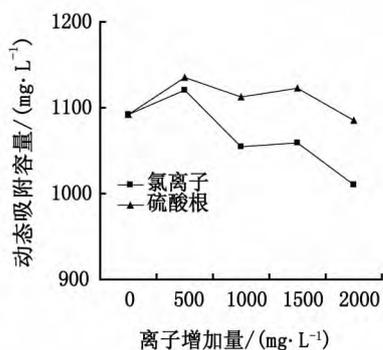


图4 共存离子对除As(III)效果的影响

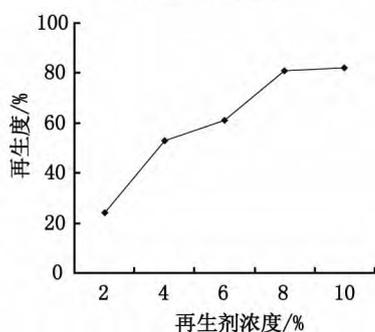
Fig.4 Impact of SO₄²⁻, Cl⁻ on adoption capacity of As(III)

图5 再生剂浓度对再生效果的影响

Fig.4 Impact of regenerant concentration on effect of regeneration

2.5 再生试剂

在动态条件下,以砷含量大于50 μg/L为失效标准,采用4% NaCl、4% NaOH、4% NaCl和

NaOH混合液溶液分别进行再生,再生液流速为3.9 L/h,下进液30 min,浸泡30 min;最后用RO出水冲洗至中性,再生度分别为1.2%、3.2%、53%。为此,选用不同浓度的NaCl和NaOH混合液溶液进一步再生试验,试验结果如图5所示。

由图5可知,随着再生试剂浓度的增加,再生度逐渐增加。当再生剂的浓度8%时,再生度达到80%以上。再加大再生剂浓度,再生度增加不大。因此选择再生试剂的浓度为8%。

3 结论

在试验条件下,D201-Fe(III)对As(III)的静态最大吸附容量为43 mg/g,动态工作时的吸附容量为1120 mg/L。动态吸附的最佳pH范围在7~8;当废水中含有一定量的硫酸根离子和氯离子时,D201-Fe(III)对As(III)仍具有较高的吸附能力;采用8%的氢氧化钠与氯化钠混合溶液的浓度为8%时再生效果较好,再生度达到80%以上。

参考文献:

- [1] 张伟. 含砷废水处理新进展[J]. 环境科学导刊, 2012, 31(1): 45-48.
- [2] 周文颖. 周生贤在重金属污染综合防治“十二五”规划视频会议上强调坚决打好重金属污染防治攻坚战切实维护人民群众利益和社会稳定[N]. 中国环境报, 2011-02-21(1).
- [3] 管秀琼, 陈俊杰, 徐伟涛. 厌氧附着膜膨胀床处理生活污水的研究[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2010, 23(1): 81-84.
- [4] 李福勤, 王鹏, 杨晓松, 等. 有色金属矿山重金属废水深度处理技术研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(9): 20-22.
- [5] 李再兴, 刘焕, 刘艳芳, 等. ClO₂-2催化氧化处理土霉素废水处理站二级出水[J]. 河北科技大学学报, 2013, 34(4): 365-369.
- [6] 高小娟, 王璠, 汪启年. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 10-15.
- [7] 潘炳才, 张庆建, 陈新庆, 等. 基于Donnan膜效应的树脂基水合氧化铁的制备及对砷的吸附性能研究[J]. 中国科学, 2007, 37(5): 426-431.
- [8] 徐伟, 李长海, 贾冬梅, 等. D301负载Fe(III)去除饮用水中的As(V)[J]. 工业水处理, 2013, 33(7): 25-29.
- [9] 朱慧杰, 贾永锋, 吴星, 等. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中As(III)的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1645-1649.

(责任编辑 刘存英)