

文章编号:1673-9469(2016)04-0072-04

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2016.04.016

N201 负载 Fe(Ⅲ) 复合材料对 Sb(Ⅲ) 的深度吸附和再生试验研究

李福勤,任志辉

(河北工程大学 能源与环境工程学院,河北 邯郸 056038)

摘要:通过静态和动态吸附试验研究强碱性凝胶型阴离子交换树脂 N201 负载 Fe(Ⅲ) 复合材料对水中 Sb(Ⅲ) 的吸附性能及其再生方法。结果表明:N201 - Fe(Ⅲ) 对 Sb(Ⅲ) 的最大静态吸附容量为 610 $\mu\text{g/g}$,最佳 pH 值为 7,在有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等竞争离子共存条件下,N201 - Fe(Ⅲ) 仍然对 Sb(Ⅲ) 具有高效的选择性吸附能力;动态吸附容量为 94.05 mg/L;EDTA 为最佳再生剂,在动态条件下再生度达到 85%。

关键词:N201 负载 Fe(Ⅲ);Sb(Ⅲ);吸附;再生

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

Study on adsorption behavior and desorption of N201 resin loaded ferric iron for Sb(Ⅲ)

LI Fuqin,REN Zhihui

(College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract:The adsorption behavior and desorption method of aqueous Sb(Ⅲ) on N201 supported by Fe(Ⅲ) adsorbent material were examined by static and dynamic adsorption experiments. The results show that N201 - Fe(Ⅲ) on Sb(Ⅲ) maximum static adsorption capacity is 610 $\mu\text{g/g}$, the best pH is 7, and the N201 - Fe(Ⅲ) resin is still highly selective for Sb(Ⅲ) while coexisting with SO_4^{2-} , Cl^- in high concentration. The dynamic adsorption is capacity of 94.05 mg/L. EDTA is the best regenerative agent, under dynamic condition, its regeneration degree can be up to 85%.

Key words:N201 resin loaded ferric iron; Sb(Ⅲ); adsorption; regeneration

锑是一种重金属元素,具有慢性毒性和潜在致癌性^[1-2]。目前处理含锑废水主要有吸附、离子交换、化学沉淀、电解还原等方法^[3-4],其中吸附法具有工艺简单、成本较低、操作简单等优点,存在的主要问题是离子选择性较低、吸附-解吸过程可逆性较差。为此,研究开发具有高选择性和高再生度的新型吸附材料具有重要的现实意义^[5-6]。潘炳才等^[7]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。李福勤等^[8]采用 D201 负载 Fe(Ⅲ) 深度处理含 As(Ⅲ) 废水,出水含砷(Ⅲ)量达到地表水Ⅲ类水标准。而砷和锑为同主族元素^[9-10],铁和锰的氢氧化物或氧化物在重金属的

分布中起主要作用^[11]。Belzile 等^[12]在实验室中模拟铁和锰氢氧化物的形成过程,论证了自然水体及其沉积物中存在的铁和锰的氢氧化物能够吸附锑并将毒性较大的 Sb(Ⅲ) 转化为 Sb(V)。本文将 Fe(Ⅲ) 固载到 N201 离子交换树脂上,采用新合成的 N201 - Fe(Ⅲ),研究其对水体中微量 Sb(Ⅲ) 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器材料

电子天平,恒温空气浴振荡器,pH 计,原子荧光光度计(AFS-230,北京海光仪器)、吸附

收稿日期:2016-08-07

基金项目:河北省科技计划项目(15274006D)

特约专稿

作者简介:李福勤(1966-),男,山西临县人,博士,教授,从事水污染控制工程及资源化、膜法水处理技术的研究。

柱等。

N201-Fe(III)、树脂 N201(苏青公司)、铈标准溶液,三氧化二铈、乙醇、氯化铁、硫脲、抗坏血酸、盐酸、硼氢化钠、氯化钠、氢氧化钠、硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠等均为分析纯。

1.2 Sb(III) 储备液的制备

Sb_2O_3 取 0.6103 g,溶于 100 mL 装有 6 mol/L 的 HCl 的烧杯中,然后用去离子水定容到 1 000 mL 容量瓶中。溶液浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3 静态吸附试验

取 0.5 g N201-Fe(III) 于锥形瓶中,加入 100 mL 一定量铈浓度水样(由储备液加去离子水配制),调节 pH 值为 7,放入恒温空气浴振荡器中,温度 20 $^{\circ}\text{C}$,转速 120 r/min,吸附时间 2 h。取上清液测得其浓度,计算出铈的去除率和吸附容量。

1.4 动态吸附试验

将 N201-Fe(III) 装入内径 32 mm 的吸附柱中,厚度 600 mm。水样(由储备液加自来水配制总硬度 350 mg/L、硫酸根 250 mg/L、氯离子 250 mg/L)中铈含量 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。调节 pH 值为 7,流速为 12.5 m/h。在试验过程中,每隔 20min 取样,测定出水的 Sb(III) 浓度,直至大于 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ (地表水环境 III 类质量标准),作出穿透曲线,计算铈的动态吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 静态最大吸附容量

在 pH 为 7、温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 的静态试验条件下,静态最大吸附容量如图 1 所示。

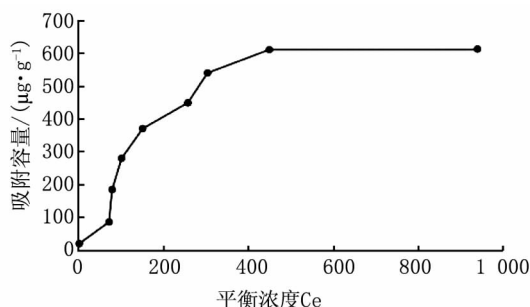


图1 静态最大吸附容量

Fig.1 Static adsorption capacity

由图 1 可知,N201-Fe(III) 对 Sb(III) 的吸附容量随溶液中 Sb(III) 的浓度的增大而增大,当 Sb(III) 浓度达到一定值后,吸附容量不再增大,最大吸附容量为 610 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.2 pH 对吸附性能的影响

在铈浓度 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 的静态试验条件下,pH 对铈的吸附性能的影响如图 2 所示。

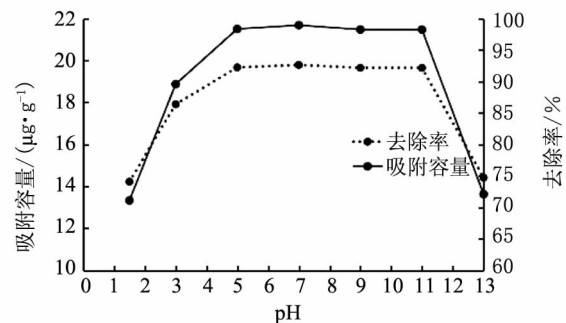


图2 pH值对吸附性能的影响

Fig.2 Effect of pH on adsorption capacity

由图 2 表明,在 $\text{pH} < 6$ 时,随着 pH 的增加,Sb 的去除率和吸附容量逐渐增多;当 $6 < \text{pH} < 11$ 时,去除率和吸附容量趋于平衡;在 $\text{pH} = 7$ 时 N201-Fe(III) 对 Sb 的去除率和吸附容量取得最大值; $\text{pH} > 11$ 以后,随着 pH 的增加去除率和吸附容量开始下降。溶液 pH 值会影响铈在水中存在形态,在 $2 < \text{pH} < 10.4$ 时,铈主要以中性分子(H_3SbO_3 、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$)存在;在 $\text{pH} < 2$ 时,以正一价离子(SbO^+ 、 $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$)存在;在 $\text{pH} > 10.4$ 时,以负一价离子(SbO_2^- 、 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$)存在^[13]。N201-Fe(III) 吸附作用主要以静电引力吸附作用向树脂表面迁移和内配合作用。当 $4 < \text{pH} < 9$ 时,Fe(III) 主要以 FeOH^+ 、 FeOH 存在,使吸附剂的表面带有大量的正电荷,然后通过静电吸引将铈中性分子(H_3SbO_3 、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$) 吸附到吸附剂的表面形成络合物; $\text{pH} > 9$ 时,Fe(III) 主要以 FeO^- 存在,使吸附剂的表面负电荷增多,Sb 有部分以 SbO_2^- 、 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,二者相斥降低 Sb 的去除率;当 $\text{pH} < 4$ 时,N201-Fe(III) 负载的 Fe 易脱落。因此,最佳 pH 值为 7。

2.3 温度对吸附性能的影响

在铈浓度 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、pH 值为 7 的静态试验条件下,温度对铈的吸附性能的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,温度越高离子运动就会更加激烈,与吸附剂的碰撞也会更加频繁,占据吸附剂自

由吸附位点的几率也就增加,这自然会增加离子被吸附的可能,因此去除率和吸附量都会随着温度的升高而增加。在 20℃ 之前温度提高,铈的去除率明显提高;25℃ 之后,去除率提高不明显。说明 N201 - Fe(Ⅲ) 对 Sb(Ⅲ) 的吸附为吸热过程,最佳温度范围为 20℃ ~ 25℃。

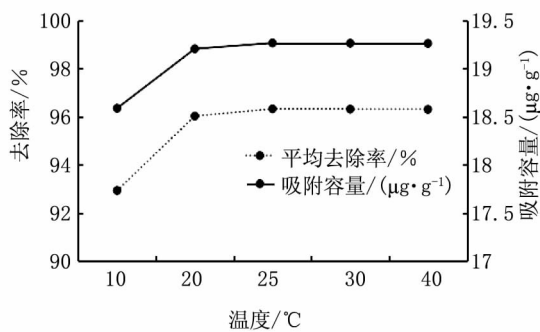


图3 温度对吸附性能的影响

Fig.3 Effect of temperature on adsorption capacity

2.4 竞争吸附的影响

受污染水体中阴离子如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等的浓度往往高出铈浓度几十至几百倍,这些阴离子会影响树脂对 Sb 的吸附性能。溶液中竞争离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 浓度为 500 mg/L 时,对比 N201 和 N201 - Fe(Ⅲ) 对 Sb(Ⅲ) 的去除率,如图 4 所示。

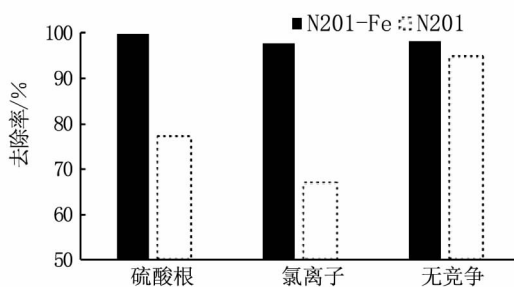


图4 竞争离子对吸附性能的影响

Fig.4 Effect of competition ions on adsorption capacity

结果表明,N201 和 N201 - Fe(Ⅲ) 对单一铈的去除率差不多,当竞争离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等的浓度远远高于铈的浓度时,N201 对铈的去除率大大降低,而 N201 - Fe(Ⅲ) 对铈的去除率仍在 97% 以上。由于 N201 吸附机理主要为离子交换作用,高浓度的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 Sb(Ⅲ) 在树脂表面发生竞争吸附会先和 N201 发生反应,占据吸附剂大量的吸附位点;另外离子强度会减少 N201 表面的正电荷及减少 Zeta 电位^[14],导致 N201 对 Sb(Ⅲ) 的去除率减少。N201 - Fe(Ⅲ) 中 Fe(Ⅲ) 与 Sb 因特殊的

亲和力形成配位键生成络合物,又因为 N201 - Fe(Ⅲ) 表面强碱基团存在而形成 Donnan 膜效应^[15],所以有很高的选择性去除率。

2.5 动态穿透实验

N201 - Fe(Ⅲ) 对 Sb(Ⅲ) 的动态吸附结果如图 5 所示。

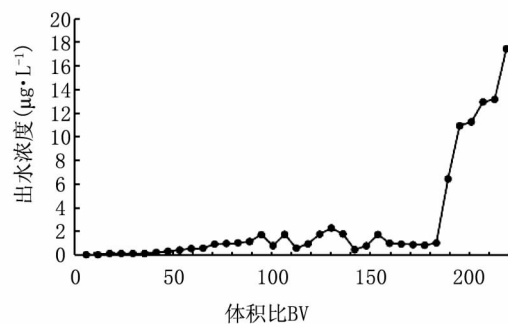


图5 动态吸附容量

Fig.5 Dynamic adsorption capacity

由图 5 可知,试验出水中铈浓度大于 5 $\mu\text{g/L}$ 时,认为树脂滤层被穿透;N201 - Fe(Ⅲ) 过流体积比为 190 BV,吸附容量为 94.05 mg/L 。

2.6 静态再生实验

(1) 静态再生:锥形瓶中加入失效后 N201 - Fe(Ⅲ) 树脂 1 g/L,选用 5% HCl、2% EDTA、5% NaOH、5% NaCl 做再生剂,放入恒温空气浴振荡器中,反应时间 2 h,测定溶液中的铈含量、铁含量,结果如表 1 所示。

表 1 不同再生剂静态再生效果

Tab.1 Different static regeneration effect

再生剂	脱铈量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	脱铁量 Fe/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
5% HCl	22.5	5.40
2% EDTA	18.71	2.34
5% NaOH	10.3	0.44
5% NaCl	2.27	0.45

由表 1 可知,再生剂为 HCl 的脱铈量最多,EDTA 次之,NaOH 和 NaCl 很少。HCl 脱铁量也最多,NaOH 脱落最少。综合比较 EDTA 为最佳再生剂,并通过动态再生验证。

(2) 动态再生:采用 2% EDTA 再生动态失效后的 N201 - Fe(Ⅲ),再生方法为逆流再生,流速 1.5 BV/h,下进液 30 min,后浸泡 30 min。再生后动态穿透曲线如图 6 所示。

图 6 表明:采用 EDTA 再生后吸附容量为 82.25 mg/L ,再生率为 85%,满足工业应用要求。

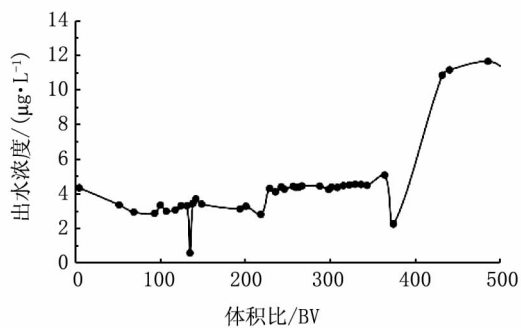


图6 N201-Fe(III)再生穿透曲线
Fig.6 Breakthrough curve N201-Fe(III) regeneration

3 结论

1) N201-Fe(III) 复合材料对 Sb(III) 的最大静态吸附容量为 610 $\mu\text{g/g}$ 。最佳 pH 值为 7。在有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等竞争离子共存条件下, 仍然对 Sb(III) 具有高效的选择性吸附能力。

2) N201-Fe(III) 深度吸附浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的废水, 对 Sb(III) 的稳定处理出水量为 190 BV, 吸附容量为 94.05 mg/L 。采用 2% EDTA 对 N201-Fe(III) 树脂进行再生, 再生度达到 85%, 满足工业应用要求。

参考文献:

- [1] 朱静, 郭建阳, 王力英, 等. 锑的环境地球化学研究进展概述[J]. 地球与环境, 2010, 38(1): 109.
- [2] 魏艳红. 《有色金属工业污染物排放国家标准—锑》的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- [3] 吴彦军, 张林楠, 李振山, 等. 重金属废水无害化处理技术最新进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(3): 1-3.
- [4] 宁增平, 肖唐付. 锑的表生地球化学行为与环境危害效

(上接第 71 页) 地下水资源容易贫乏; 广陵区的脆弱性属于等级 II, 表明水资源丰富。

参考文献:

- [1] DOERFLIGER N, JEANNIN P Y, ZWAHLEN F. Water vulnerability assessment in Karst environments: a new method of defining protection areas using a multi-attribute approach and GIS tools[J]. Environmental Geology, 1999, 39(2): 165-176.
- [2] 邹君, 刘兰芳, 田亚平, 等. 地表水资源的脆弱性及其评价初探[J]. 资源科学, 2007, 29(1): 92-98.
- [3] 匡洋, 夏军, 张利平, 等. 海河流域水资源脆弱性理论

应[J]. 地球与环境, 2007(2): 176-182.

- [5] 张帆, 李菁, 谭建华, 等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2749-2755.
- [6] 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.
- [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] 李福勤, 王少雄, 杨晓松, 等. D201 负载 Fe(III) 深度处理含 As(III) 废水[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2014, 31(4): 35-37.
- [9] 刘建国, 蔡翠青, 彭涌涛. 锑矿石分析[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [10] 赵天从. 锑[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [11] 徐祖信. 河流污染治理技术与实践[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2003.
- [12] BELZILE N, CHEN Y, WANG Z. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides[J]. Chem. Geol., 2001, 174(4): 379-387.
- [13] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence[J]. Earth Science Reviews, 2001, 57(1-2): 125-176.
- [14] WANG M, REVIL A. Electrochemical charge of silica surfaces at high ionic strength in narrow channels[J]. Colloid and Interface Science, 2010, 343(1): 381-381.
- [15] CUMBAL L, SENGUPTA A. K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(17): 6508-6515.

(责任编辑 王利君)

及评价[J]. 水资源研究, 2012(1): 320-325.

- [4] 黄友波, 郑冬燕, 夏军, 等. 黑河地区水资源脆弱性及其生态问题分析[J]. 水资源与水工程学报, 2004, 15(1): 32-37.
- [5] 张成元, 赵苇航. 扬州市区深层地下水资源及其开发利用[J]. 扬州师院学报, 1991, 11(4): 58-64.
- [6] 李章林, 贾仁甫, 邓勇, 等. 扬州市水资源开发利用现状及对策[J]. 江苏水利, 2015(5): 34-36.
- [7] 曹茂林. 层次分析法确定评价指标权重及 Excel 计算[J]. 江苏科技信息, 2012(2): 39-40.

(责任编辑 王利君)