

铝渣吸附去除水中锑的研究

张道勇^{1,2,3}, 潘响亮^{1,2}, 穆桂金¹, 顾会明⁴

(1.中国科学院新疆生态与地理研究所,新疆乌鲁木齐 830011; 2.中国科学院地球化学研究所,贵州 贵阳 550002;
3.中国科学院研究生院,北京 100049; 4.贵州师范大学,贵州 贵阳 550001)

摘要:研究了工业废弃物铝渣对Sb的吸附行为,结果表明铝渣可有效吸附水中的Sb;低pH值有利于铝渣吸附Sb;准二级动力学可用来描述铝渣吸附Sb的动力学;铝渣吸附Sb的过程中边界扩散和颗粒内扩散并存;铝渣对Sb的等温吸附行为符合Freundlich方程。10 mmol·L⁻¹ HCl可有效再生铝渣,再生后的铝渣对Sb的吸附率达到95%以上,而更高浓度的HCl由于对铝渣的溶解作用而不利于再生。EDTA对铝渣也具有一定的再生作用,在25 mmol·L⁻¹浓度以下,随着EDTA浓度增加,其对铝渣的再生效果明显改善,当EDTA浓度高于25 mmol·L⁻¹后,EDTA浓度的增加对再生效果影响不大。

关键词: 锑; 吸附; 动力学; 等温吸附; 再生

中图分类号: TQ424.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)10-034-04

低浓度的元素锑Sb就可对人体的肝脏、心血管系统等产生致命的破坏^[1],因此,许多国家都对Sb制定了严格的环境标准^[2-3]。我国规定饮用水中的Sb不得超过5 μg·L⁻¹ (生活饮用水卫生规范,卫生部,2001年)。同时,Sb作为重要的战略资源,被广泛应用于刹车片,阻燃剂,医药等行业。过去的十多年来,人类对Sb的需求和消耗倍增。这促进了对Sb矿资源的大规模开采,并导致大量的Sb进入土壤、地表水和地下水^[4]。我国拥有世界上80%以上的Sb储量,主要集中在贵州、湖南等西南省份。在许多锑矿,大量含有高浓度的Sb等多种重金属的废水基本上未经处理直接排放进入地表水体。独山某Sb矿区附近的河流水中Sb的含量高达数十毫克每升。Sb矿山废水的严重污染对水生态系统、饮用水安全、作物安全和人类健康构成了严重的威胁。然而,与其它重金属废水相比较,Sb矿废水的处理技术还非常欠缺。吸附法是一种重要的水处理技术,也被用于含Sb废水的处理^[5]。然而由于离子交换树脂成本高昂,吸附法在Sb矿废水处理中的应用非常有限。因此,迫切需要寻求一些成本低廉的Sb吸附剂以替代离子交

换树脂。本研究利用铝厂的主要废弃物铝渣作为吸附剂,研究其吸附水中Sb的行为和效率。

1 材料与方法

1.1 吸附剂和含Sb废水制备

铝渣取自贵州铝厂,100℃烘干备用。含Sb溶液用分析纯酒石酸锑钾和去离子水制备。

1.2 吸附试验

1.2.1 pH的影响

称取铝渣250 mg,分别加入100 mL不同pH的Sb浓度为50 mg·L⁻¹的废水中。含Sb废水的pH用10 mmol·L⁻¹ HCl调节为2~6。吸附试验的温度恒定在25℃,转速250 r·min⁻¹,振荡2 h,过滤,用ICP-OES测定滤液中的Sb浓度。

1.2.2 吸附动力学

称取铝渣250 mg,加入100 mL Sb浓度为50 mg·L⁻¹的废水中。pH自然,吸附试验温度恒定在25℃,转速250 r·min⁻¹。分别在5、10、15、20、30、45、60、90、120 min间隔取样2 mL,测定滤液中的Sb浓度。

收稿日期:2008-02-0131

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z339);国家自然科学基金项目(40673070);中国科学院地球化学研究所前沿领域项目(03CJ1320001);贵州省科学基金(黔科合J字[2007]2027号)

作者简介:张道勇(1970-),女,副研究员,博士研究生,主要从事水处理技术和受污染环境生物修复技术领域的研究工作

联系作者:潘响亮,博士,副研究员;联系电话:0851-5890459;E-mail:xiangliangpan@163.com.

1.2.3 等温吸附试验

称取铝渣 250 mg, 加入 100 mL 不同 Sb 浓度 (10、25、50、75、100、200 mg·L⁻¹) 的废水中。吸附试验的温度恒定在 25℃, 转速 250 r·min⁻¹, 振荡 2 h, 过滤, 测定滤液中的 Sb 浓度。

1.2.4 吸附剂的再生试验

称取铝渣 250 mg, 加入 100 mL 不同 Sb 浓度的废水中。吸附试验的温度恒定在 25℃, 转速 250 r·min⁻¹。振荡 2 h, 过滤, 测定滤液中的 Sb 浓度。收集铝渣, 用去离子水彻底冲洗, 加入洗脱液 100 mmol·L⁻¹, 250 r·min⁻¹ 振荡, 在 1、2、3、4 h 时采样, 测定洗脱液中 Sb 浓度。洗脱 4 h 后收集铝渣, 用去离子水彻底冲洗, 加入 100 mL 50 mg·L⁻¹ 含 Sb 废水, 25℃, 250 r·min⁻¹, 振荡 2h, 过滤, 测定滤液中的 Sb 浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 对铝渣吸附 Sb 的影响

从图 1 可以看出, 在溶液初始 pH 值为 2~6 的范围内, 较低的 pH 值有利于铝渣吸附 Sb。例如, 在 pH 值为 2 时, 铝渣对 Sb 的吸附量为 15.5 mg·g⁻¹, 当 pH 值上升到 6 时, 其吸附量下降到 11.1 mg·g⁻¹。

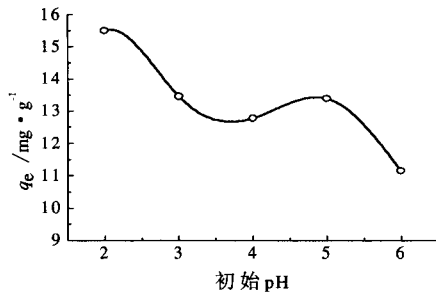


图 1 溶液初始 pH 值对铝渣吸附 Sb 的影响

Fig.1 Effect of initial solution pH on Sb adsorption onto red mud

2.2 铝渣吸附 Sb 的动力学

分别应用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程研究了铝渣吸附 Sb 的动力学。准一级动力学方程^[6]通常以式 (1) 表示:

$$dq/dt = k_1 (q_e - q) \quad (1)$$

式中: q_e 和 q 分别是在吸附平衡时单位重量吸附剂吸附 Sb 的量和单位重量吸附剂在时间 t 吸附 Sb 的量, mg·g⁻¹; k_1 是准一级吸附速率常数, L·min⁻¹。设边界条件 $t=0, q=0$, 方程 (1) 积分为:

$$\log (q_e - q) = \log q_e - (k_1/2.303) t \quad (2)$$

如果吸附过程符合准一级动力学方程, 则 $\log (q_e - q)$ 和 t 之间应具有良好的线性关系。

准二级动力学方程^[7]:

$$dq/dt = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3)$$

式中: k_2 是准二级速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹。

设边界条件 $t=0, q=0$, 方程 (3) 经积分后为:

$$t/q = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

速率常数 k_2 为准二级动力学方程 (4) 的截距。如果准二级动力学方程能描述吸附过程, 则 t/q 和 t 之间应具有良好的线性关系。

在许多吸附过程中, 颗粒内扩散是速率限制步骤, 可用式 (5)^[8] 描述:

$$k_p = q/t^{1/2} \quad (5)$$

式中: q 是时间 t 的吸附量, mg·g⁻¹; k_p 是颗粒内扩散速率常数, mg·g⁻¹·min^{-1/2}。

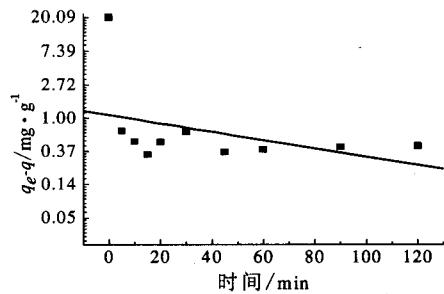


图 2 (a) 准一级动力学模拟

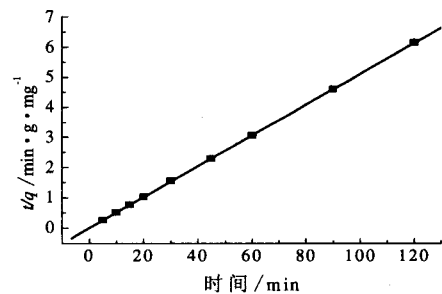


图 2 (b) 准二级动力学模拟

图 2 铝渣吸附 Sb 的动力学模拟

Fig.2 Sb adsorption kinetics

从图 2 可以看出, 准一级动力学方程不能被用来描述铝渣吸附 Sb 的动力学 ($R^2 = 0.16$)。相反, 准二级动力学可以满意地描述铝渣吸附 Sb 的动力学 ($R^2 = 1.0, p < 0.0001$)。 q_e 和 k_2 分别是 19.6 mg·g⁻¹ 和 0.0029 g·mg⁻¹·min⁻¹。这表明有多种机理参与铝渣吸附 Sb。

从图 3 可以看出, 在整个吸附过程中 q 和 $t^{1/2}$ 之间不存在线性相关性, 这表明边界扩散和颗粒内扩散同时存在。曲线的初始部分通常用来表示边界扩散, 曲线的最后部分则用来表示颗粒内扩散。颗粒扩散常数 (k_p) 为 0.208 (mg·g⁻¹·min^{-1/2})。理论上, 如

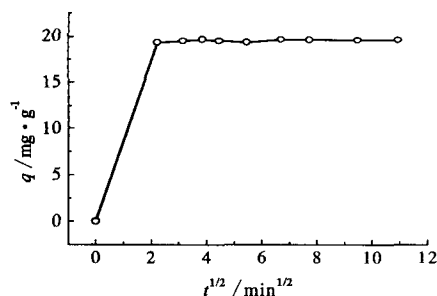


图 3 颗粒扩散动力学

Fig.3 Intraparticle diffusion kinetics during Sb adsorption onto red mud

果颗粒内扩散是唯一的速率限制步骤, 则初始速率常数 (k_i) 应该与 $C_0^{1/2}$ 非常接近^[7]。在本研究中, k_i 为 8.64, 与 $C_0^{1/2}$ (7.07) 存在较大差别, 这进一步表明颗粒内扩散不是铝渣吸附 Sb 的唯一的速率限制步骤。

2.3 铝渣吸附 Sb 的等温吸附行为

Freundlich 等温吸附模型和 Langmuir 等温吸附模型被分别用来拟合铝渣吸附 Sb 的等温吸附数据。Freundlich 等温模型是经验模型:

$$q = kC_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q 是单位重量吸附剂吸附 Sb 的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 是吸附平衡时 Sb 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k 和 n 是速率常数。

Langmuir 等温吸附模型是单层吸附的理论模型:

$$q = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e) \quad (7)$$

式中: q_{\max} 是吸附容量, b 是吸附 / 解吸附速率

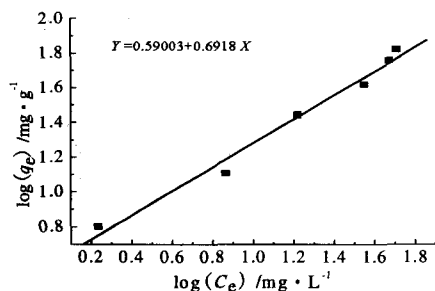


图 4(a) Freundlich 等温方程模拟

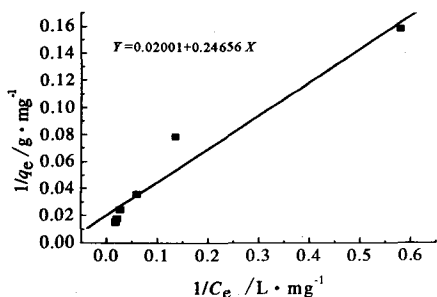


图 4(b) Langmuir 等温方程模拟

图 4 铝渣吸附 Sb 的等温吸附行为

Fig.4 Isothermal sorption of Sb onto red mud

比, 其它符号如前所述。

图 4 表明, 铝渣对 Sb 的等温吸附行为符合 Freundlich 等温吸附模型 ($R^2=0.98, p<0.0001$)。 k 和 $1/n$ 分别为 1.05 和 0.25。低的 $1/n$ 值表明铝渣对 Sb 具有较强的吸附强度。图 4 (b) 表明, Langmuir 方程对铝渣吸附 Sb 的数据拟合效果相对较差 ($R^2=0.95$), 吸附容量 q_{\max} 为 $49.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 吸附剂的再生

吸附剂的再生是降低吸附法水处理技术成本的重要途径, 分别研究了 HCl 和 EDTA 对铝渣的再生作用。从图 5 可以看出, HCl 和 EDTA 对铝渣吸附的 Sb 有一定的洗脱作用, 而且它们的洗脱效果随洗脱剂浓度和洗脱时间的增加而增加。两者比较, EDTA 的洗脱效果明显好于 HCl。例如, 用 $75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 洗脱 4 h, 洗脱液中的 Sb 的浓度为 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而用 $75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 洗脱 4 h, 洗脱液中 Sb 的浓度为 $10.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

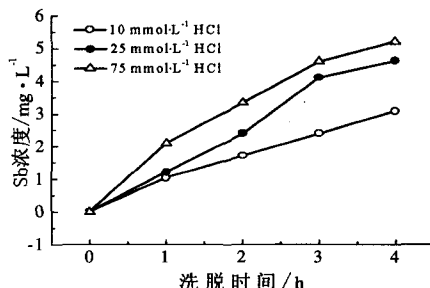


图 5(a) 洗脱剂 HCl

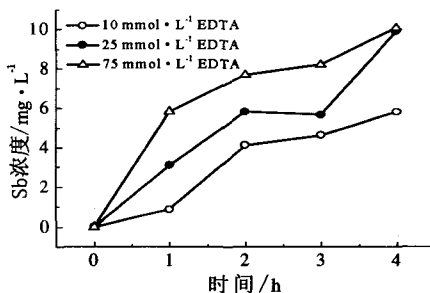


图 5(b) 洗脱剂 EDTA

图 5 不同洗脱剂对铝渣所吸附的 Sb 的洗脱动力学

Fig.5 Desorption of Sb from Sb-loaded red mud by diluted acids

图 6 表明, 低浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 再生后的吸附剂对 Sb 的吸附效果很好, 对 Sb 的去除率为 95.1%; 然而随着 HCl 浓度的增加, 其吸附效果下降。 $75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 再生后的吸附剂对 Sb 的去除率为 35.8%。通过对洗脱液中 Al^{3+} 浓度的检测表明, HCl 对铝渣具有较强的溶解作用, 从而导致吸附剂量的减少。 EDTA 再生后的铝渣对 Sb 的吸附随

EDTA浓度的增加而增加。10 mmol·L⁻¹ EDTA 再生的铝渣对 Sb 的去除率为 55.7%, 当 EDTA 浓度增加到 25 mmol·L⁻¹ 时, 对 Sb 的去除率上升为 77.5%, 当 EDTA 的浓度进一步增加, 对 Sb 的吸附效果基本不变。以上数据表明, 低浓度的盐酸对铝渣具有较好的再生作用。

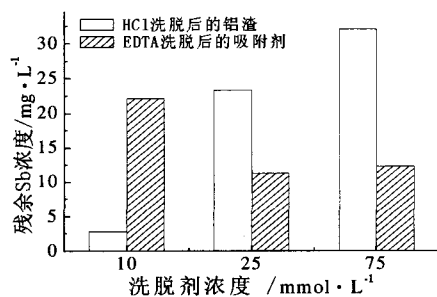


图6 不同洗脱剂再生后的铝渣对Sb的吸附效果
Fig.6 Adsorption of Sb by regenerated red mud

3 结论

试验结果表明, 铝渣是一种良好的可再生的 Sb 吸附剂。pH 对铝渣吸附 Sb 有明显的影响, 低的 pH 值有利于铝渣吸附 Sb。铝渣吸附 Sb 复合准二级动力学, 边界扩散和颗粒内扩散并存。Freundlich 方程能较好地描述铝渣对 Sb 的等温吸附行为。HCl 和 EDTA 对铝渣都具有一定的再生作用, EDTA 对 Sb 的洗脱作用明显好于 HCl。低浓度的盐酸对铝渣具

有良好的再生作用, 但高浓度的盐酸不利于铝渣的再生。EDTA 对铝渣也有较好的再生作用, 随着 EDTA 的浓度增加, 其对铝渣的再生效果也提高, 当 EDTA 浓度高于 25 mmol·L⁻¹ 后, EDTA 浓度的增加对再生效果影响不大。

参考文献:

- [1] 何孟常, 万红燕. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131-135.
- [2] Council of the European Union. The quality of water intended for human consumption[R]. European Union Official Journal, 1998.
- [3] United States Environmental Protection Agency. Water related fate of the 129 priority pollutants, vol. 1 [R]. USEPA, Washington, DC, USA, EP-440/4-79-029A, 1979: 23-29.
- [4] M C He, H B Ji, C Y Zhao, *et al.* Preliminary studies of heavy metal pollution in soil and plant near antimony mine area [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2002, 38: 417-420.
- [5] 何万年, 赵旺盛, 何思颖. 离子交换法净化铜电解液中的锡和锑[J]. 新疆有色金属, 1997, (4): 27-32.
- [6] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24: 1-39.
- [7] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochem., 1999, 34: 451-465.
- [8] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions[J]. J Sanit Engng Div Am Soc Civ Eng., 1963, 89: 31-60.

REMOVAL OF ANTIMONY FROM WATER BY ADSORPTION TO RED MUD

ZHANG Dao-yong^{1,2,3}, PAN Xiang-liang², MU Gui-jin¹, GU Hui-ming⁴

(1. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Wulumuqi 830011, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Information on Sb removal from water is still limited. The results showed that red mud was an effective adsorbent for Sb. Low initial solution pH was favorable for Sb adsorption. Pseudo second-order kinetics was found to satisfactorily describe Sb adsorption kinetics onto red mud. Boundary layer diffusion and intraparticle diffusion occurred during Sb sorption onto red mud. The Freundlich isothermal model fitted well with the sorption data. The sorption percentage for Sb of red mud regenerated by 10 mmol·L⁻¹ HCl was over 95% while higher concentration HCl decreased the sorption percentage possible because of dissolution of red mud due to HCl. EDTA was also showed to be effectively regenerated the adsorbent. Regeneration was enhanced as EDTA concentration increased when EDTA concentration below 25 mmol·L⁻¹. Higher concentration did not further enhance the regeneration of the adsorbent.

Keywords: antimony; adsorption; kinetics; isotherm; regeneration

厉行节约用水, 建设节水型社会