

铁锰泥制备多孔复合吸附剂及其对废水中锑的动态吸附研究

袁雅姝, 曹鹏宇*, 张丽伟

(沈阳建筑大学市政与环境学院, 辽宁 沈阳 110170)

摘要: 利用反冲洗铁锰泥和海藻酸钠(SA)制备了一种多孔复合吸附剂 ISG, 并用于吸附模拟废水中 Sb(III), 探究了不同造孔材料及其添加量对除锑 Sb(III) 性能的影响, 并考察了吸附剂填料层高度、模拟废水中 Sb(III) 初始质量浓度、进液流量对动态吸附锑的影响。结果表明, 以固体 NaHCO₃ 为造孔材料所制备的多孔复合吸附剂 ISSG 对模拟废水中 Sb(III) 的去除效果最好, 适宜条件下 ISSG 对 Sb(III) 的去除率最高可达 98%, 且机械强度良好; 在一定范围内, 吸附剂填料层高度的升高或模拟废水 Sb(III) 初始质量浓度和进液流量的降低都会延长吸附穿透时间; Yoon-Nelson 和 Thomas 模型对吸附穿透曲线拟合良好 ($R^2 > 0.91$), 可准确预测穿透时间和饱和吸附量。

关键词: 铁锰泥; 固体 NaHCO₃; 吸附剂; 动态吸附; 锑

中图分类号: TF818; TF803.25

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0175-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.031

Preparation of porous composite adsorbent from iron manganese mud and study on its dynamic adsorption to antimony in wastewater

YUAN Ya-shu, CAO Peng-yu*, ZHANG Li-wei

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110170, China)

Abstract: ISG, a kind of porous composite adsorbent, is prepared from iron manganese mud generated in backwashing process and sodium alginate (SA), and used to adsorb Sb(III) in simulated wastewater. The influences of different pore-making materials and their dosage on the performance of ISG for antimony removal are explored. The effects of the height of the adsorbent filler layer, the initial mass concentration of Sb(III) in simulated wastewater, and the inlet flow of wastewater on the dynamic adsorption of antimony by the adsorbent are investigated. The results show that ISSG, the porous composite adsorbent prepared with solid NaHCO₃ as the pore-making material, presents the best effect on the removal of Sb(III) in the simulated wastewater. Under suitable conditions, the removal rate of Sb(III) by ISSG can reach 98%. ISSG has a good mechanical strength. Within a certain range, the adsorption penetration time will be extended by increasing the height of the adsorbent packing layer or decreasing the initial mass concentration of Sb(III) in the simulated wastewater and decreasing the inlet flow rate of wastewater. Both Yoon-Nelson and Thomas models fit the adsorption penetration curve well ($R^2 > 0.91$), and can accurately predict the penetration time and saturation adsorption amount.

Key words: iron manganese mud; solid NaHCO₃; adsorbent; dynamic adsorption; antimony

锑是一种具有剧毒性和致癌性的重金属^[1], 在自然水体中质量浓度小于 1 $\mu\text{g/L}$ ^[2], 但在锑矿和锑相关企业周边的水体中质量浓度为 26.3 ~ 29.4 mg/L ^[3]。处理废水中锑的主要方法包括混凝沉淀法^[4]、电化学法^[5]、膜分离法^[6]、离子交换法^[7]和吸附法^[8], 其中, 吸附法因具有环境友好和可持续性优势, 被认为是最具吸引力的方法之一。

铁锰含量超标的地下水经处理后产生大量反冲洗铁锰泥, 其主要成分氧化铁是一种现成的铁基吸附材料, 具有多孔性和比表面积大的特点, 近些年, 在废水处理方面得到越来越广泛应用^[9]。铁锰泥中氧化铁主要成分为 $\gamma\text{-FeOOH}$, 因水中杂质过多,

$\gamma\text{-FeOOH}$ 结晶过程被阻断, 不具备完整的晶体结构, 但在一定条件下, 极易转化为相对稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[10]。因此, 铁锰泥是一种以 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 混合物为主的非晶态结构的混合物, 能提供多种吸附位点。因此, 笔者用反冲洗铁锰泥和海藻酸钠制备多孔复合吸附剂, 并用于从模拟含锑废水中动态吸附锑。

1 试验部分

1.1 试验材料

模拟含 Sb(III) 废水: 用 1 000 mg/L Sb^{3+} 标准溶液 [$\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 配制模拟试验用水, 模拟废水

收稿日期: 2023-08-30; 修回日期: 2024-02-29

基金项目: 沈阳市辽中区供水管理处水厂铁锰达标改造调试项目 (lnfw202010)

作者简介: 袁雅姝 (1964-), 女, 硕士, 正高级实验师, 研究方向为生活饮用水水质安全保障理论与技术研究及资源化利用与水处理技术, yuan-yashu2007@163.com; 曹鹏宇 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为资源化利用与水处理技术, 通讯联系人, caopengyu.tion@foxmail.com。

中锑质量浓度为 10~100 mg/L。

反冲洗铁锰泥:取自辽宁省沈阳市某净水厂,水厂原水中 Fe^{2+} 质量浓度为 4.0~5.0 mg/L, Mn^{2+} 质量浓度为 1.3~1.5 mg/L, pH 为 6.7~7.3, 浊度为 17.0~19.0 NTU, 色度为 90~100°, 水温为 8~10°C, 为地下水环境标准中的 V 类水。

为了更加具体地了解铁锰泥的主要成分,利用 X 射线荧光光谱仪对其进行成分分析,结果如表 1 所示,表中只列出了质量分数高于 0.2% 的成分。

表 1 铁锰泥成分检测

成分	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	P_2O_5	Al_2O_3
质量分数/%	73.22	9.24	6.25	5.38	3.93
成分	K_2O	MnO	MgO	SO_3	TiO_2
质量分数/%	0.67	0.35	0.30	0.21	0.19

1.2 试验试剂

锑标准溶液、海藻酸钠(SA)、葡萄糖、固体碳酸氢钠、粉末活性炭、无水氯化钙,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.3 试验设备及仪器

电子分析天平,EL-104 型,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,BGZ-246 型,上海博讯实业有限公司生产;马弗炉, SX2-12-100 型,济南精锐分析仪器有限公司生产;火焰原子吸收分光光度计,Z-5000 型,日本日立公司生产;磁力搅拌器,08-2G 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;低温冰柜,BCD-216CGX 型,澳柯玛集团生产;蠕动泵,BT300M 型,创锐科技有限公司生产;真空冷冻干燥机, LGJ-18C 型,济南欧莱博科学仪器有限公司生产。

1.4 试验方法

1.4.1 复合吸附剂的制备

铁锰泥-海藻酸钠多孔复合吸附剂(ISG)的制备:将反冲洗铁锰泥样品置于电热鼓风干燥箱中于 100°C 下烘干,研磨至 100 目,放入马弗炉于 200°C 下焙烧 2 h,得铁锰泥粉末(IMP)。采用包埋法将 4 g IMP 与 2% 海藻酸钠(SA)溶液混合,均匀分散后滴入 100 mL 2% 无水氯化钙溶液中,并以 600 r/min 搅拌速度搅拌 2 h,直至 Ca^{2+} 与 SA 交联反应完全,形成铁锰泥-海藻酸钠多孔复合吸附剂 ISG,粒径为 2~3 mm。静置 1d 后用真空冷冻干燥机在 -65°C 下对 ISG 进行冻干处理,干球粒径为 1~1.5 mm。

因造孔材料有利于吸附剂内部形成更多的孔隙^[11],增大比表面积,提供更多的活性吸附位点,提高吸附性能,试验选取葡萄糖、粉末活性炭和固体

NaHCO_3 作为造孔材料,按照 $m(\text{IMP}):m(\text{SA}):m(\text{造孔材料})=4:1:0.2$ 混合制备复合吸附剂。将所制备铁锰泥-海藻酸钠-葡萄糖复合吸附剂(ISGG)、铁锰泥-海藻酸钠-固体 NaHCO_3 复合吸附剂(ISSG)、铁锰泥-海藻酸钠-活性炭复合吸附剂(ISAG)分别置于马弗炉中,并于 200、300°C 下分别焙烧 2 h,考察造孔材料和焙烧温度对吸附剂吸附 Sb(III) 性能的影响。

1.4.2 动态吸附试验

吸附柱的直径和填料层高度根据所制备的吸附剂直径大小来确定,可以减少一定的边壁效应^[12]。本研究中吸附柱高 400 mm,内径 20 mm,所用填料层高度为 20 mm,进液流量为 10.0 mL/min, Sb(III) 初始质量浓度为 80.0 mg/L。通过蠕动泵将模拟含 Sb(III) 废水运至装有复合吸附剂的吸附柱中,吸附柱选用大颗粒的石英砂为承托层,高度为 40 mm,以确保底部管路畅通无堵塞,吸附柱的侧面设置取水口,每隔 6 h 取一定体积的含 Sb(III) 废水,用 0.45 μm 的亲水型微孔滤膜进行过滤,再用纯水稀释一定倍数之后,用火焰原子吸收分光光度计检测出水的 Sb(III) 质量浓度,并计算 Sb(III) 去除率 r 和吸附量 q_t 。

$$r = [(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0] \times 100\%$$

$$q_t = [V(\rho_0 - \rho_t)] / m$$

式中: ρ_0 为吸附前模拟溶液中 Sb(III) 质量浓度, mg/L; ρ_t 为吸附后模拟溶液中 Sb(III) 质量浓度, mg/L; V 为模拟溶液体积, L; m 为 ISG 复合吸附剂投加质量, g。

2 试验结果与讨论

2.1 IMP 的预处理

取经过不同温度下焙烧的 IMP,用分析天平分别称取 0.1 g/L 投加到一系列 150 mL 的锥形瓶中,瓶中装有 50 mL 质量浓度为 2.0 mg/L 的含 Sb(III) 模拟试验废水,初始 pH 为 4.0,在 25°C、100 r/min 的恒温振荡箱中震荡吸附 12 h 和 24 h,用注射器取上清液并用 0.45 μm 的亲水型微孔滤膜进行过滤,通过原子分光光度计测定溶液中剩余 Sb(III) 浓度,结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,在 0~450°C 焙烧温度范围内,400°C 以下焙烧的 IMP 吸附效果较好,在吸附时间 12 h 和 24 h 内, Sb(III) 的去除率均在 85% 以上。在 400~450°C 时,随着焙烧温度增加,IMP 对 Sb(III) 的吸附能力下降。研究表明,IMP 在高温焙

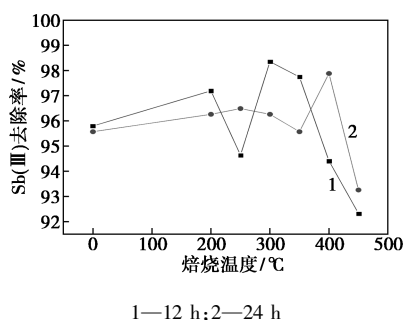


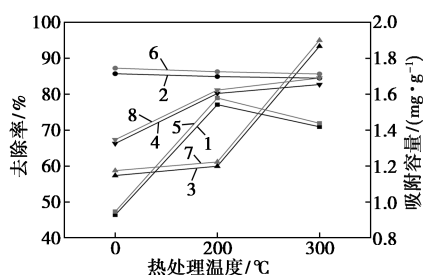
图1 焙烧温度和吸附时间对IMP吸附Sb(III)效果的影响

烧的条件下会发生脱水相变反应,从而导致脱羟基,而其富含的羟基铁氧化物是具有吸附能力关键原因。焙烧温度越高,脱羟基等脱水反应就会进行的越彻底,从而导致吸附能力与焙烧温度成反比^[13]。基于此,后续在制备多孔复合吸附剂时选取200°C和300°C进行焙烧。

2.2 多孔复合吸附剂对Sb(III)的吸附性能

2.2.1 造孔材料和焙烧温度对吸附剂吸附Sb(III)性能的影响

取1.0 g/L的ISG、ISGG、ISSG、ISAG复合吸附剂加入到50 mL 2.0 mg/L含Sb(III)模拟废水中,调节废水pH=4.0,在温度25°C下恒温振荡12 h,考察造孔材料和焙烧温度对吸附剂Sb(III)去除率和吸附量的影响,结果如图2所示。



1—ISSG去除率;2—ISSG去除率;3—ISAG去除率;
4—ISG去除率;5—ISSG吸附量;6—ISSG吸附量;
7—ISAG吸附量;8—ISG吸附量

图2 造孔材料和焙烧温度对吸附剂对Sb(III)去除率和吸附量的影响

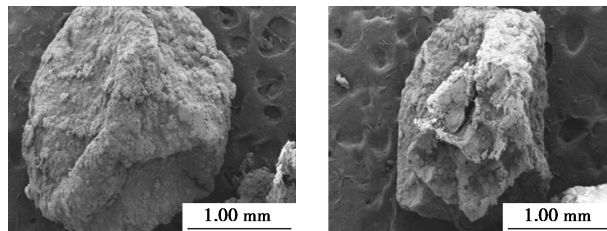
从图2中可以看出,ISSG复合吸附剂对Sb(III)的去除率和吸附量受焙烧温度的影响不大,去除率维持在85%,吸附量达到1.7 mg/g,这是由于加入的固体NaHCO₃经化学作用可释放CO₂和氮气等气体^[14],使得ISSG内部会增加一定细小孔隙,同时表面活性位点增多,促进对Sb(III)的吸附;ISAG和ISG复合吸附剂对Sb(III)的去除率和吸附

量都随焙烧温度升高而升高,其中ISAG吸附剂对Sb(III)的去除率升高幅度最大,这是因为活性炭粉末挥发形成了一定孔隙,提高了吸附性能^[15];而ISGG复合吸附剂对Sb(III)的去除率和吸附量先升高后降低,原因在于当焙烧温度升至300°C时,ISGG复合吸附剂颗粒强度无法继续支撑,部分在废水中破碎成粉末,导致去除率和吸附量降低。

综上所述,在相同焙烧温度下,不同复合吸附剂对Sb(III)的吸附性能排序为ISAG>ISSG>ISG>ISGG,但ISAG的吸附效果受焙烧温度的限制,经300°C焙烧制备的ISAG无法在水中长时间保持良好的颗粒强度。综合考虑,选用固体NaHCO₃为造孔材料,并用200°C焙烧后所制备ISSG进行后续动态试验。

2.2.2 固体NaHCO₃加入量对吸附剂吸附Sb(III)性能的影响

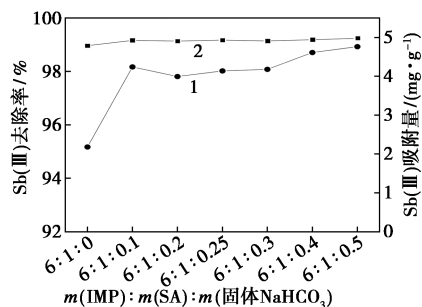
加入固体NaHCO₃前后所制备吸附剂颗粒的形貌如图3所示。从图3可知,未加入固体NaHCO₃的ISG表面平滑,加入固体NaHCO₃后,ISSG表面粗糙、凹凸不平,有肉眼可见的小孔隙;进一步说明加入固体NaHCO₃有利于提高吸附剂的吸附性能。



(a) ISG吸附剂 (b) ISSG吸附剂

图3 ISG吸附剂与ISSG吸附剂的SEM图

造孔材料固体NaHCO₃添加质量对ISSG吸附Sb(III)的影响如图4所示。从图4中可以看出,未加入NaHCO₃时ISG材料对Sb(III)的去除率约为



1—对Sb(III)去除率的影响;2—对Sb(III)吸附量的影响

图4 固体NaHCO₃添加量对吸附剂吸附Sb(III)性能的影响

95%,加入 NaHCO_3 后,ISSG 对 Sb(III) 的去除率基本保持在 98% 以上,随着固体 NaHCO_3 添加质量的增大,ISSG 对 Sb(III) 的去除率变化不大。随着固体 NaHCO_3 添加质量的增加,ISSG 机械强度降低,这是由于固体 NaHCO_3 是碱性物质,加入量增大会使混合液呈碱性,SA 的 $-\text{COOH}$ 基团在碱性条件下易被解离,导致 SA 亲水性增强,分子链伸展导致 ISSG 不易形成,机械强度降低^[16]。因此 $m(\text{IMP}) : m(\text{SA}) : m(\text{造孔材料})$ 配比选择 6:1:0.1。

2.3 ISSG 吸附模拟废水中的 Sb(III)

2.3.1 吸附剂填料层高度对穿透曲线的影响

进液中 Sb(III) 初始质量浓度为 80.0 mg/L、进液流量为 10.0 mL/min、 $\text{pH}=4.0$ 、温度为 25.0℃ 时,吸附剂填料层高度对穿透曲线的影响如图 5 所示。

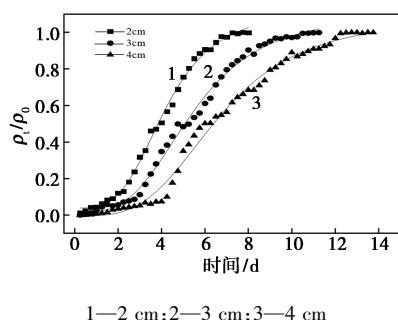


图 5 不同填料层高度下的吸附穿透曲线

从图 5 中可以看出,不同填料层高度下的吸附穿透曲线形状接近“S”型,符合理想吸附系统的特征;填料层高度分别为 2、3、4 cm 时,吸附穿透时间分别为 2、3、4.5 d,吸附时间分别为 7.25、10.5、12.75 d 时,复合吸附剂达到饱和,抵达吸附终点。随着 ISSG 填料层高度的增加,吸附穿透曲线向右移动,这是由于随着填料层高度的增加,ISSG 所能提供的吸附表面活性位点就越多,溶液中 Sb(III) 和 ISSG 之间的阻力也随之加大,吸附时间就越长,穿透曲线的穿透点随着时间的增加向右移动^[17-18]。

2.3.2 进液中 Sb(III) 质量浓度对穿透曲线的影响

控制 3 个吸附剂填料层高度为 2 cm、填料高径比为 1:1、进液流量为 10.0 mL/min、温度为 25.0℃、 $\text{pH}=4.0$ 时,进液中 Sb(III) 质量浓度对吸附穿透曲线的影响如图 6 所示。

从图 6 中可以看出,吸附穿透曲线随进液中 Sb(III) 质量浓度增大逐渐向左移动,且斜率逐渐增大,达到穿透点和饱和点的时间缩短;3 种不同 Sb(III) 质量浓度的吸附柱达到吸附饱和点的时间为 8.5、6、4.5 d。进液中 Sb(III) 质量浓度较高时, Sb(III) 和 ISSG 之间的浓度梯度增加,进而使

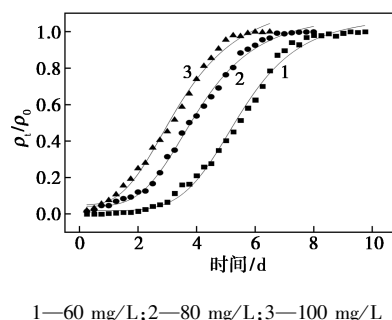


图 6 不同进液中 Sb(III) 质量浓度下的吸附穿透曲线

Sb(III) 在 ISSG 上的传质过程中获得较大的传质驱动力,加强吸附反应的活化能作用,使之更易与 ISSG 表面的吸附活性位点接触并占据吸附位点,吸附速率加快,导致传质区变窄,吸附柱达到饱和所需时间变短^[19];但进液中 Sb(III) 质量浓度过高,ISSG 表面的吸附容量很快达饱和,导致所吸附 Sb(III) 来不及向 ISSG 的内部扩散,造成吸附效率降低^[20]。因此,后续试验选取进液 Sb(III) 质量浓度 80 mg/L 进行动态试验研究。

2.3.3 进液流量对穿透曲线的影响

控制 3 个吸附柱填料层高度为 2 cm、温度为 25.0℃、 $\text{pH}=4.0$ 、进液中 Sb(III) 质量浓度为 80.0 mg/L 时,进液流量对穿透曲线的影响如图 7 所示。

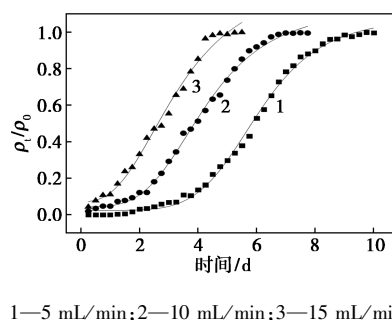


图 7 不同进液流量下的吸附穿透曲线

从图 7 中可以看出,随着进液流量的增大,吸附穿透曲线斜率增大,传质区变窄,穿透曲线向左移动,吸附达到穿透点和达到饱和所需时间减少;进液流量分别为 5.0、10.0、15.0 mL/min 时,在吸附时间分别为 10、6.75、3.75 d 时吸附达到饱和。这是因为进液流量较小时,模拟废水在吸附柱中的停留时间相对较长,使 Sb(III) 有相对充足时间与 ISSG 接触,通过粒子内扩散到 ISSG 孔隙中,但同时单位时间内模拟废水处理量较低;进液流量较大时, Sb(III) 与 ISSG 表面的膜传质阻力较小, Sb(III) 穿

过吸附层速度较快,在 ISSG 孔隙中的扩散受阻,与 ISSG 表面活性位点的接触时间较短,表面活性位点未被充分利用,导致吸附柱很快达到饱和,对 Sb(Ⅲ)的动态去除率降低^[21]。

2.3.4 ISSG 对 Sb(Ⅲ)的动态吸附动力学

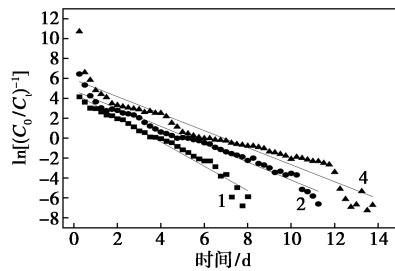
(1) Thomas 模型

Thomas 模型主要用于描述吸附柱动态吸附过程中的理论性能^[22],通过分析该模型,可预测吸附柱的饱和吸附量和吸附速率常数,其线性表达式为:

$$\ln(\rho_0/\rho_t - 1) = (k_{th}q_0m)/Q - k_{th}\rho_0t$$

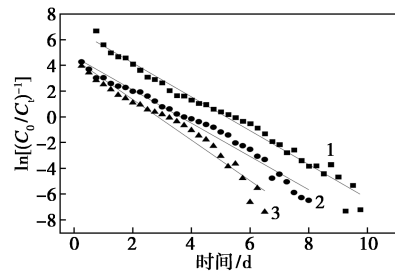
式中: k_{th} 为 Thomas 模型速率常数, $\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$; q_0 为理论最大吸附量, mg/g ; t 为到达穿透点的时间, min ; ρ_0 为 Sb(Ⅲ)初始质量浓度, mg/L ; ρ_t 为吸附 t 时间时 Sb(Ⅲ)质量浓度, mg/L ; m 为填料质量, g ; Q 为进液流量, mL/min 。

不同填料高度层、不同初始质量浓度、不同进液流量的 Thomas 模型拟合图分别如图 8~图 10 所示。



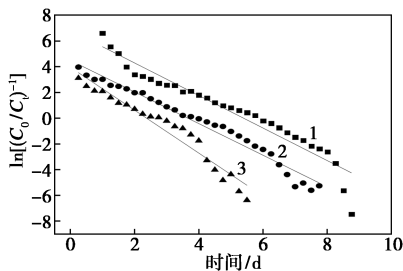
1—2 cm; 2—3 cm; 3—4 cm

图 8 不同填料高度层 Thomas 模型拟合图



1—60 mg/L; 2—80 mg/L; 3—100 mg/L

图 9 不同初始质量浓度的 Thomas 模型拟合图



1—5 mL/min; 2—10 mL/min; 3—15 mL/min

图 10 不同进液流量的 Thomas 模型拟合图

采用该模型对穿透曲线数据进行线性拟合得到相关拟合参数如表 2 所示。

表 2 不同条件下 Thomas 模型的拟合参数

Sb(Ⅲ)初始 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ISSG 填料层 高度/cm	进液流量/ ($\text{mL} \cdot$ min^{-1})	$K_{th}/$ ($10^2 \text{ L} \cdot$ $\text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$q_0/(\text{mg} \cdot$ $\text{g}^{-1})$	R^2
80	2	10	1.5042	132.9663	0.9624
80	3	10	1.0970	128.0085	0.9690
80	4	10	1.0502	126.0624	0.9105
60	2	10	2.1385	144.2633	0.9787
80	2	10	1.6224	190.3190	0.9759
100	2	10	1.5300	133.5772	0.9646
80	2	5	1.5448	101.4229	0.9264
80	2	10	1.4891	138.8342	0.9722
80	2	15	2.0829	128.7602	0.9426

由表 2 中可以看出,ISSG 填料层高度、模拟废水中 Sb(Ⅲ)初始质量浓度、进液流量均会对动态柱吸附过程产生影响。随填料层高度增加, k_{th} 和 q_0 明显减小,这是由于吸附剂填料层高度增加,即 ISSG 投加量增加,ISSG 表面活性位点增多,会延长吸附穿透时间,导致曲线右移;随模拟废水中 Sb(Ⅲ)初始质量浓度增大, q_0 增大,这是因为吸附剂表面浓度梯度增大,扩散驱动力增强,更易克服空间位阻^[23]。但是当进水质量浓度为 80 mg/L , q_0 为 190.319 0 mg/g ;进水质量浓度为 100 mg/L 时, q_0 为 133.577 2 mg/g ,这是由于 ISSG 内部的官能团离子交换不充分所导致;随着进液流量的增加, K_{th} 从 $1.544 8 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 增加到 $2.082 9 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{h})$,而 q_0 先增大后减小,在流速为 10 mL/min 时, q_0 达到最大 138.834 2 mg/g ,造成这一现象的原因是由于流速过大导致 Sb(Ⅲ)与 ISSG 的接触时间缩短,ISSG 的表面活性位点没有得到充分的利用, q_0 减小。

(2) Yoon-Nelson 模型

Yoon-Nelson 模型对吸附剂的种类和特性没有限制,模型假定 50%的透过吸附发生在时间 τ ^[24]。其线性表达式为:

$$\ln[\rho_t/(\rho_0 - \rho_t)] = k_{YN}(t - \tau)$$

式中: k_{YN} 为吸附质吸附速率常数, min^{-1} ; τ 为 50%吸附质穿透吸附柱所需时间, min ; ρ_0 为 Sb(Ⅲ)初始质量浓度, mg/L ; ρ_t 为吸附 t 时间时 Sb(Ⅲ)的质量浓度, mg/L ; t 为穿透时间, min 。

不同填料高度层、不同初始质量浓度、不同进液流量的 Yoon-Nelson 模型拟合图分别如图 11~图 13 所示。

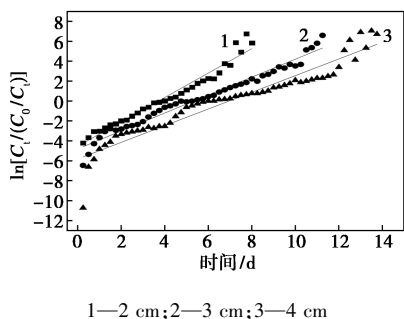


图 11 不同填料层高度的 Yoon-Nelson 模型拟合图

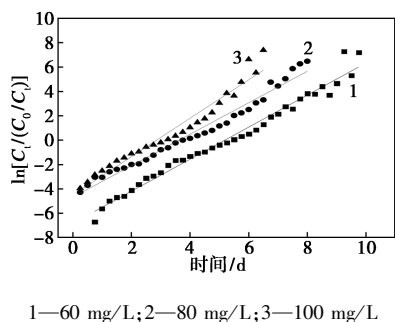


图 12 不同初始质量浓度的 Yoon-Nelson 模型拟合图

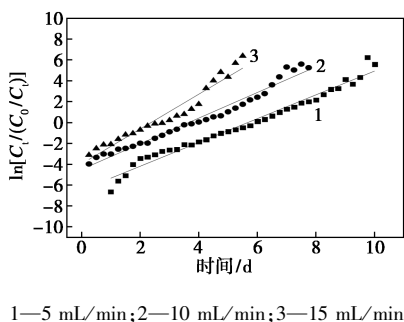


图 13 不同进液流量的 Yoon-Nelson 模型拟合图

采用该模型对穿透曲线数据进行线性拟合得到相关拟合参数,结果如表 3 所示。

表 3 不同条件下 Yoon-Nelson 模型拟合参数

Sb(Ⅲ)初始 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	ISSG 填料层 高度/cm	进液流量/ (mL· min ⁻¹)	$k_{YN}/$ min ⁻¹	τ /min	R^2
80	2	10	1.2228	5330	0.9624
80	3	10	0.8998	7676	0.9690
80	4	10	0.8368	10006	0.9117
60	2	10	1.3140	7467	0.9787
80	2	10	1.2911	5215	0.9759

100	2	10	1.5752	4112	0.9545
80	2	5	1.1405	8174	0.9751
80	2	10	1.2286	5268	0.9727
80	2	15	1.6671	2417	0.9398

从表 3 中可以看出,随着填料层高度的增大, k_{YN} 减小, τ 延长,这是由于填料层高度的增加,ISSG 投加量增加,Sb(Ⅲ)和 ISSG 之间的阻力增大,传质区距离加大,吸附穿透曲线被完全穿透的时间延长,故 k_{YN} 减小, τ 延长;随着进液中 Sb(Ⅲ)质量浓度的增大, k_{YN} 增大, τ 减小,这是由于 Sb(Ⅲ)质量浓度增大,浓度梯度增加,导致传质推动力加大,Sb(Ⅲ)与 ISSG 表面活性位点接触概率增加,使穿透终点提前,故 k_{YN} 增大, τ 缩短;随着进液流量增大, k_{YN} 增大, τ 减小,这是因为随着进液流量增大,Sb(Ⅲ)与 ISSG 之间的传质阻力减弱,与表面活性位点的接触时间减少,使穿透终点到达平衡的时间缩短^[25]。不同 Sb(Ⅲ)初始质量浓度、填料层高度、进液流量条件下,Yoon-Nelson 模型的拟合相关系数 R^2 分别为 0.91~0.97、0.95~0.98、0.94~0.98,表明 Yoon-Nelson 模型较为适合且能很好地描述 ISSG 对 Sb(Ⅲ)的动态吸附动力学特征。

3 结论

(1)采用包埋法将焙烧后的铁锰泥与海藻酸钠、固体 NaHCO₃ 混合制备多孔复合吸附剂 (ISSG),该吸附剂除 Sb(Ⅲ)效果较好。

(2)铁锰泥、海藻酸钠和固体 NaHCO₃ 的最佳质量比为 6:1:0.1,用该条件下制备的 ISSG 处理质量浓度为 20.0 mg/L 的模拟含 Sb(Ⅲ)废水,ISSG 对 Sb(Ⅲ)去除率最高可达 98%。

(3)填料层高度过小、进液流量过大和 Sb(Ⅲ)初始质量浓度过高时,都会导致 Sb(Ⅲ)穿过吸附层速度加快,使得 ISSG 表面活性位点无法得到充分利用,造成吸附柱对 Sb(Ⅲ)的动态去除率降低。

参考文献

[1] Filella M, Belzile N, Marie-Claire Lett, et al. Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions[J]. Earth-Science Reviews, 2007, 80(3/4): 195-217.
 [2] 张亚平,张婷,陈锦芳,等.水、土环境中锑污染与控制研究进展[J].生态环境学报,2011,20(8):1373-1378.
 [3] Wang X, He M, Xie J, et al. Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan province (China) [J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(5): 827-

- 837.
- [4] Liu Yuanli, Lou Zimo, Yang Kunlun, *et al.* Coagulation removal of Sb(V) from textile wastewater matrix with enhanced strategy: Comparison study and mechanism analysis[J]. *Chemosphere: Environmental toxicology and risk assessment*, 2019, 237: 124494. 1-124494.10.
- [5] 谢水祥, 任雯, 乔川, 等. 可实现废弃水基钻井液再生利用的电化学吸附法[J]. *天然气工业*, 2018, 38(3): 76-80.
- [6] 金旭, 游少鸿, 林华, 等. 离子交换树脂对水中镉的吸附性能研究[J]. *工业安全与环保*, 2016, 42(2): 29-32, 36.
- [7] 卢文静. 混凝-絮体预负载超滤联用除镉(V)效能及膜污染机制分析[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [8] 袁雅姝, 张丽伟, 曹鹏宇, 等. 用铁锰泥从废水中吸附去除 Sb(III) 试验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(3): 226-232.
- [9] 曾辉平, 赵运新, 吕育锋, 等. 除铁除锰水厂反冲洗泥吸附除砷[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2018, 50(2): 19-26.
- [10] 曾辉平, 赵运新, 吕育锋, 等. 水厂反冲洗铁锰泥处理产物结构及除砷变化[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(8): 2986-2993.
- [11] 陈晨. 生物滤池中铁-锰生物氧化物的生成及其对地下水中砷的吸附, 氧化作用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [12] Goslich R, Dillert R, Bahnemann D. Solar water treatment: Principles and reactors[J]. *Water Science & Technology*, 1997, 35(4): 137-148.
- [13] 赵凯. 改性天然菱铁矿除砷性能与应用[D]. 北京: 中国地质大学北京, 2014.
- [14] 岳水萍, 凌伟, 刘超. 不同发泡剂对抽采钻孔护孔泡沫混凝土性能的影响研究[J]. *煤矿安全*, 2020, 51(2): 25-28, 33.
- [15] 肖乐勤, 陈霜艳, 周伟良. 改性活性炭纤维对重金属离子的动态吸附研究[J]. *环境工程*, 2011, 29(S1): 289-293.
- [16] 杨青峰, 史然, 邢宏龙. 聚乙烯醇/海藻酸钠复合水凝胶的制备及吸附性能研究[J]. *安徽化工*, 2022, 48(6): 39-43.
- [17] Sowmya Vilvanathan, S. Shanthakumar. Column adsorption studies on nickel and cobalt removal from aqueous solution using native and biochar form of *Tectona grandis*[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(4): 1030-1038.
- [18] Baral S S, Das N, Ramulu T S, *et al.* Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 161(2): 1427-1432.
- [19] 查雨虹, 李灿华, 李子木, 等. 钢渣-锰渣复合陶粒对 Pb²⁺ 的动态吸附[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(S1): 15-20.
- [20] 罗书舟, 王东田, 魏杰. 改性净水污泥颗粒对水中氨氮的动态吸附研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(12): 66-71, 101..
- [21] Han R, Zou L, Zhao X, *et al.* Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/3): 123-131.
- [22] 张庆, 梁美娜, 徐水萍, 等. 羟基磷灰石/蔗渣生物质炭对 Pb²⁺ 的动态吸附性能[J]. *中国科技论文*, 2019, 14(8): 856-861.
- [23] 赵哲, 张向阳, 任珊珊, 等. 改性荷叶对水溶液中环丙沙星的动态吸附研究[J]. *山东化工*, 2018, 47(9): 162-163.
- [24] 曾文超, 安立超, 龚习炜, 等. 改性钢渣对废水中锌离子动态吸附模型应用研究[J]. *环境卫生工程*, 2021, 29(4): 99-103.
- [25] 仇付国, 卢超, 许俊挺, 等. 水厂铝污泥对磷的动态吸附特性研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(8): 77-81. ■
-
- (上接第 174 页)
- [4] Chew-Harris J, Appleby S, Richards A M, *et al.* Analytical, biochemical and clearance considerations of soluble urokinase plasminogen activator receptor (suPAR) in healthy individuals[J]. *Clinical Biochemistry*, 2019, 69: 36-44.
- [5] Zhi Z J, Li J H, Chen J L, *et al.* Preparation of low molecular weight heparin using an ultrasound-assisted Fenton-system[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52: 184-192.
- [6] 王芑. 肝素锂的精制工艺: CN201510270912.5[P]. 2015-08-12.
- [7] 方蕊. 一种肝素锂的制备方法: CN201310534422.2[P]. 2014-02-26.
- [8] Wang T, Liu L, Voglmeir J. Chemoenzymatic synthesis of ultralow and low-molecular weight heparins[J]. *Biochimica et Biophysica Acta. Proteins and Proteomics*, 2020, 1868(2): 140301.
- [9] 郑必胜, 伍磊, 周林, 等. 硫酸酯化裂褶多糖的制备及其抗凝血活性[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2021, 49(11): 9-18.
- [10] 冯晓颖. 肝素钠的精制工艺研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
- [11] Wang Y L, Liu H J, Xie Y H, *et al.* Oxidative removal of diclofenac by chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 409-415.
- [12] He G L, Zhang T Q, Li Y F, *et al.* Comparison of fleroxacin oxidation by chlorine and chlorine dioxide: Kinetics, mechanism and halogenated DBPs formation[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131585.
- [13] Zhang L F, Ye X Q, Ding T, *et al.* Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure and rheological properties of apple pectin[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(1): 222-231.
- [14] Mou J J, Wang C, Li Q, *et al.* Preparation and antioxidant properties of lowmolecular holothurian glycosaminoglycans by H₂O₂/ascorbic acid degradation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1339-1347.
- [15] Miao Q, Li Q, Tan W Q, *et al.* Preparation, Anticoagulant and antioxidant properties of glucosamine-heparin salt[J]. *Marine Drugs*, 2022, 20(10): 646.
- [16] Monakhova Y B, Fareed J, Yao Y M, *et al.* Anticoagulant activity of porcine heparin: Structural-property relationship and semi-quantitative estimation by nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2019, 174: 639-643.
- [17] Kalapazova M, Kostov K, Zhecheva E, *et al.* Hybrid Li/Na ion batteries: Temperature-induced reactivity of three-layered oxide (P3-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mg_{1/6}Mn_{1/2}O₂) toward lithium ionic liquid electrolyte[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 600140.
- [18] Huynh R, Chaubet F, Jozefonvicz J. Anticoagulant properties of dextranmethylcarboxylate benzylamide sulfate (DMCBSu); a new generation of bioactive functionalized dextran[J]. *Carbohydrate Research*, 2001, 332(1): 75-83. ■