



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106378089 A  
(43)申请公布日 2017.02.08

(21)申请号 201610905407.8

(22)申请日 2016.10.19

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550018 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 宁增平 黄正玉 赵彦龙 肖唐付  
吴世良 刘意章 刘威

(74)专利代理机构 贵阳春秋知识产权代理事务所(普通合伙) 52109  
代理人 杨云

(51)Int. Cl.  
B01J 20/10(2006.01)  
B01J 20/32(2006.01)  
C02F 1/28(2006.01)  
C02F 1/62(2006.01)

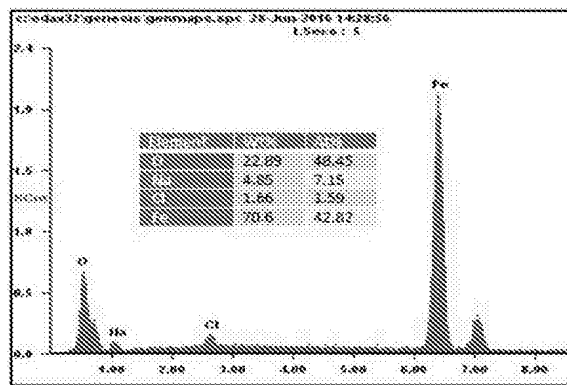
权利要求书1页 说明书3页 附图7页

(54)发明名称

去除水体中五价铈的吸附剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种去除水体中五价铈的吸附剂及其制备方法,属于重金属废水净化材料技术领域;旨在提供一种重金属废水净化材料的制备方法。本发明材料由载体、负载于该载体表面的Fe膜构成;载体为陶粒,Fe膜为铁氧化物膜。本发明材料的制备方法是:用去离子水将陶粒清洗干净,烘干;将烘干后的陶粒置于HCl溶液中浸泡24小时,再用NaOH溶液清洗至冲洗水pH值近中性,烘干;陶粒置于旋转蒸发器中,然后加入FeCl<sub>3</sub>与NaOH的混合溶液进行负载覆膜处理,水浴加热蒸发脱水;然后置于600℃环境中灼烧3小时、冷却;重复操作三次。本发明材料选择性好,对水体中五价铈的去除率可达96%以上;是制备重金属废水净化材料的方法。



1. 一种去除水体中五价铈的吸附剂,所述吸附剂由载体、负载于该载体表面的Fe膜构成;其特征在于:所述载体为陶粒,所述Fe膜为铁氧化物膜。

2. 根据权利要求1所述的去除水体中五价铈的吸附剂,其特征在于:所述陶粒的粒径小于2cm。

3. 一种制备权利要求1或2所述的吸附剂的方法,其特征在于步骤如下:

1) 用去离子水将陶粒清洗干净,烘干;

2) 将烘干后的陶粒置于浓度为0.1 mol/L的HCl溶液中浸泡24小时,随后用浓度为0.001 mol/L的NaOH溶液清洗至冲洗水pH值近中性,再用去离子水冲洗2~3次,烘干备用;

3) 将备用的陶粒置于旋转蒸发器中,然后加入混合溶液进行负载覆膜处理,水浴加热蒸发脱水至近干;控制陶粒的体积占旋转蒸发器容积的三分之一,所述混合溶液由浓度为2.5mol/L的FeCl<sub>3</sub>溶液与浓度为7.5mol/L的NaOH溶液按1:3的体积比混合而成,该混合溶液的加入量以淹没陶粒为宜;

4) 待经脱水处理的陶粒冷却后,放入坩埚中,置于烘箱中于120℃条件下烘干;

5) 将步骤4)中的陶粒置于马弗炉中,于600℃条件下灼烧3小时、冷却,得负载改性陶粒;

6) 按上述步骤3)~5)中的方法再重复操作两次,得三次负载改性陶粒。

## 去除水体中五价锑的吸附剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可净化重金属废水的吸附剂,尤其涉及一种能较好去除水体中五价锑的吸附剂;本发明还涉及一种制备该吸附剂的方法;属于重金属废水净化处理材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 众所周知,锑矿开发过程会将大量的锑带入表生环境中,由此造成严重的水体锑污染。通常,地表河流水体中的锑主要以五价阴离子( $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ )形式存在。目前,治理锑污染水体的技术主要有人工湿地生态工程、石灰沉淀法、硫化物沉淀法、聚铝聚铁等聚合物絮凝沉淀法等。面对日益严格的水质标准,上述传统方法已经不能够满足新的发展需求。

[0003] 吸附法是一种经济、有效的重金属废水处理方法,它在设计和操作过程中提供了诸多的灵活性。在许多情况下,该方法能取得较好的水体净化效果;然而,目前用于去除水体中锑的吸附材料还较少,且绝大部分以粉末状吸附剂为主,普遍存在价格高昂、吸附容量小、选择性差、易释放其它重金属、不易回收、产生次生污染物等缺点,不适用于工矿场所或突发水体污染事件产生的Sb污染水体的去除处置,亟待开发一种具有经济实用、选择性好、吸附效果好、易从水体回收、易于制备的新型大颗粒状吸附剂。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术中存在的缺陷,本发明旨在提供一种选择性好、吸附容量大、呈大颗粒状,且价格低廉、易于制备的去除水体中五价锑的吸附剂;本发明的另一个目的是提供一种制备该吸附剂的方法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明吸附剂由载体、负载于该载体表面的Fe膜构成;所述载体为陶粒,所述Fe膜为铁氧化物膜。

[0006] 上述技术方案中的所述陶粒的粒径优选小于2cm。

[0007] 为了制备上述吸附剂,本发明方法采用以下技术方案:

- 1) 用去离子水将陶粒清洗干净,烘干;
- 2) 将烘干后的陶粒置于浓度为 $0.1 \text{ mol/L}$ 的HCl溶液中浸泡24小时,随后用浓度为 $0.001 \text{ mol/L}$ 的NaOH溶液清洗至冲洗水pH值近中性,再用去离子水冲洗2~3次,烘干备用;
- 3) 将备用的陶粒置于旋转蒸发器中,然后加入混合溶液进行负载覆膜处理,水浴加热蒸发脱水至近干;控制陶粒的体积占旋转蒸发器容积的三分之一,所述混合溶液由浓度为 $2.5 \text{ mol/L}$ 的 $\text{FeCl}_3$ 溶液与浓度为 $7.5 \text{ mol/L}$ 的NaOH溶液按1:3的体积比混合而成,该混合溶液的加入量以淹没陶粒为宜;
- 4) 待经脱水处理的陶粒冷却后,放入坩埚中,置于烘箱中于 $120^\circ\text{C}$ 条件下烘干;
- 5) 将步骤4)中的陶粒置于马弗炉中,于 $600^\circ\text{C}$ 条件下灼烧3小时、冷却,得负载改性陶粒;
- 6) 按上述步骤3)~5)中的方法再重复操作两次,得三次负载改性陶粒。

[0008] 市场上购买的常规陶粒(主要成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)虽然具有比表面积大、孔隙度高、吸附能力强等特点,是一种典型的无机净水材料;然而,常规陶粒若不经改性,其对五价锑的吸附能力十分有限。

[0009] 与现有技术比较,本发明由于采用了上述技术方案,陶粒经过盐酸溶液浸泡以及三次负载Fe膜处理工艺,因此陶粒颗粒相对疏松;可在其表面和内部形成均匀、稳定的铁氧化物薄膜,从而显著增加陶粒对五价锑的吸附点位,提高了水体中五价锑的净化效果。本发明吸附剂不仅易于制备、价格低廉,而且陶粒仍能保持较好形貌、不易破散(即机械强度高),因此便于回收。以下是采用本发明吸附剂处理含五价锑溶液的三组实验:

#### 一、改性前后对比试验

1、试验操作:将1g未经改性陶粒(对照组)和1g本发明吸附剂(试验组)分别加入50ml浓度为 $435.8\mu\text{g/L}$ 的五价锑溶液( $\text{pH}=7.5$ )中,振荡5h,得对照组溶液和试验组溶液;

2、实验结果:对照组溶液中Sb浓度为 $368.6\pm 14.1\mu\text{g/L}$ ,对五价锑的去除率为 $15\%\pm 4\%$ ;试验组溶液中Sb浓度为 $8.33\pm 6.83\mu\text{g/L}$ ,对五价锑的去除率为 $98\%\pm 1.6\%$ 。

#### [0010] 二、不同pH水平去除Sb试验

1、试验操作:在固液比1g:50ml条件下,初始浓度Sb为 $500\mu\text{g/L}$ 、pH分别为2、3、4、6、7.5、8、10的七个水平处理溶液中,分别加入本发明吸附剂,振荡5h;

2、实验结果:经本发明吸附剂处理后的七个处理溶液中的Sb平均浓度为 $13.3\pm 2.3\mu\text{g/L}$ ,平均去除率达 $96\%\pm 1.8\%$ ;表明本发明吸附剂在很宽的pH值范围内均具有良好的去除水体中五价Sb的效果。

#### [0011] 三、不同初始Sb浓度去除试验

1、试验操作:分别在50ml,五价Sb浓度分别为20、50、200、500、1000、2000 $\mu\text{g/L}$ 的溶液中,分别加入1g本发明吸附剂,振荡5h;

2、实验结果:当水体中五价Sb浓度低于 $50\mu\text{g/L}$ 时,本发明吸附剂能够在2min内使水体中的五价Sb含量低于 $5\mu\text{g/L}$ (国家制定的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中对Sb的限值为 $5\mu\text{g/L}$ );当水体中五价Sb浓度低于 $1000\mu\text{g/L}$ 时,本发明吸附剂能在10min内使水体中五价Sb浓度降低至 $300\mu\text{g/L}$ (国家制定的《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB30770-2014)中Sb的限值为 $300\mu\text{g/L}$ )。

[0012] 从上述试验数据可以看出,本发明吸附剂选择性好、吸附容量大,对水体中五价锑的去除率可达96%以上。

#### [0013] 附图说明:

图1是陶粒改性前的表层微区形貌特征图;

图2是陶粒改性前的表层微区EDS能谱图;

图3是陶粒改性前的内部微区形貌特征图;

图4是陶粒改性前的内部微区EDS能谱图;

图5是陶粒改性后的表层微区形貌特征图;

图6是陶粒改性后的表层微区EDS能谱图;

图7是陶粒改性后的内部微区形貌特征图;

图8是陶粒改性后的内部微区EDS能谱图。

### 具体实施方式

[0014] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步说明,具体步骤如下:

1) 用去离子水冲洗陶粒2~3次,以去除其中的碎屑颗粒以及空隙中的杂质;然后将陶粒置于烘箱中,在120℃条件下干燥24小时;

2) 将烘干后的陶粒置于浓度为0.1 mol/L的HCl溶液中浸泡24小时,随后用浓度为0.001 mol/L的NaOH溶液清洗,直至冲洗水的pH值接近中性(pH达到6~8左右即可),再用去离子水冲洗2~3次;然后将陶粒置于烘箱中,在120℃条件下干燥24小时,备用;

3) 将备用陶粒置于旋转蒸发器中,然后加入混合溶液进行负载覆膜处理,水浴加热蒸发脱水至近干;控制陶粒体积占旋转蒸发器容积的三分之一,所述混合溶液由浓度为2.5mol/L的FeCl<sub>3</sub>溶液与浓度为7.5mol/L的NaOH溶液按1:3的体积比混合而成,该混合溶液的加入量以淹没陶粒为宜;

4) 待经脱水处理的陶粒冷却后,放入坩埚中,置于烘箱中于120℃条件下烘干;

5) 将步骤4)中的陶粒置于马弗炉中,于600℃条件下灼烧3小时、冷却,得负载改性陶粒;

6) 按上述步骤3)~5)中的方法再重复操作两次,得三次负载改性陶粒。

[0015] 从图1~8中可以看出,陶粒在改性后其表面、内部的Fe氧化物的含量明显增大,O、Al、Si等含量明显减少;表明已在陶粒的表面以及内部空隙中已形成了大量均匀致密、稳定的Fe膜,因此可显著增加陶粒对五价锑的吸附点位,提高了水体中五价锑的净化效果。

[0016] 上述实施例中,所述陶粒的粒径优选小于2cm。

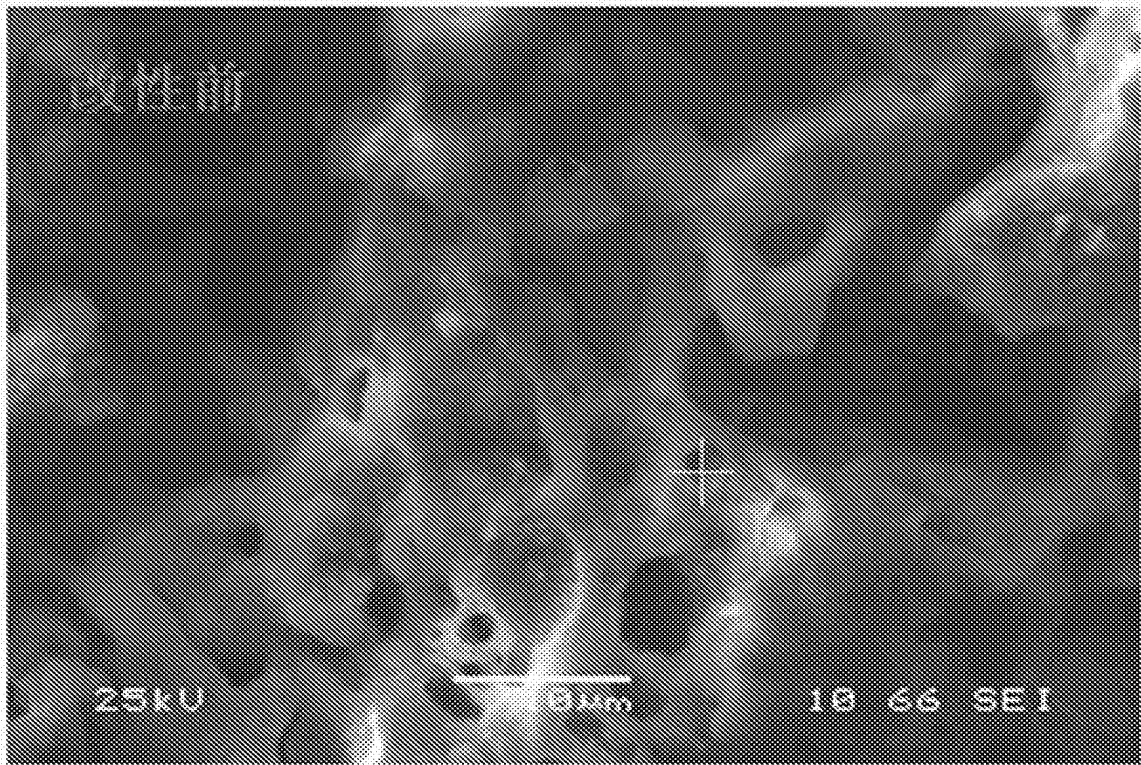


图1

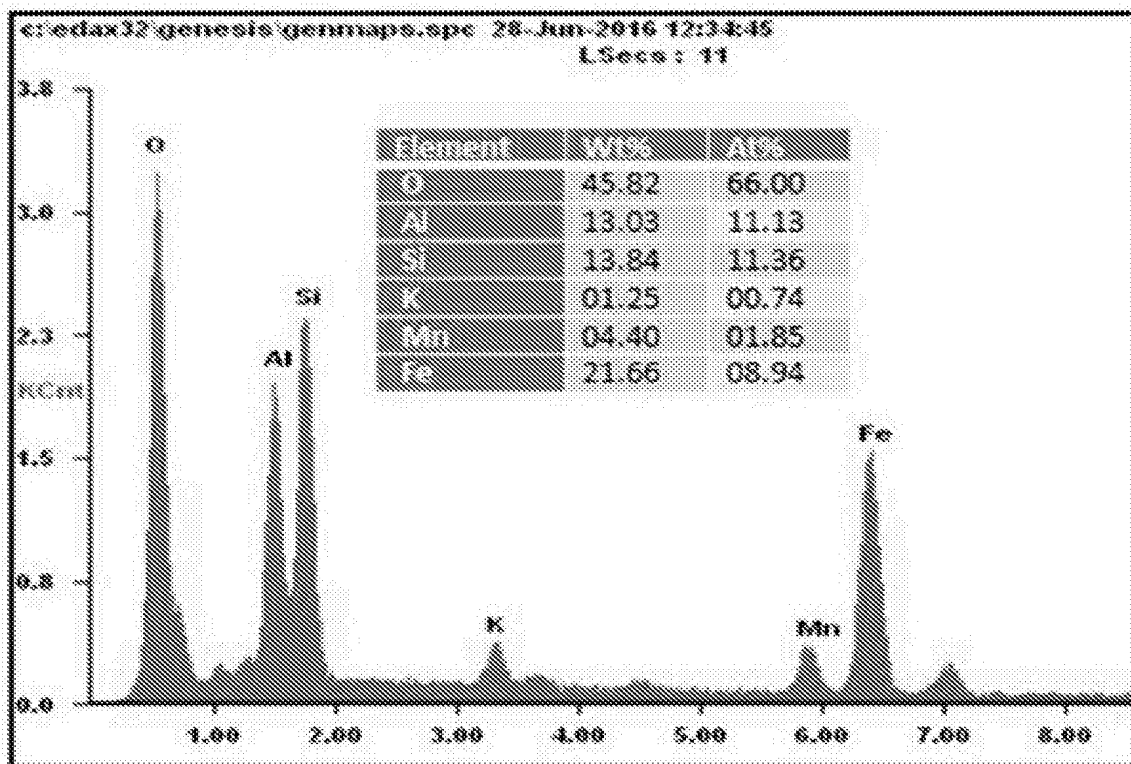


图2

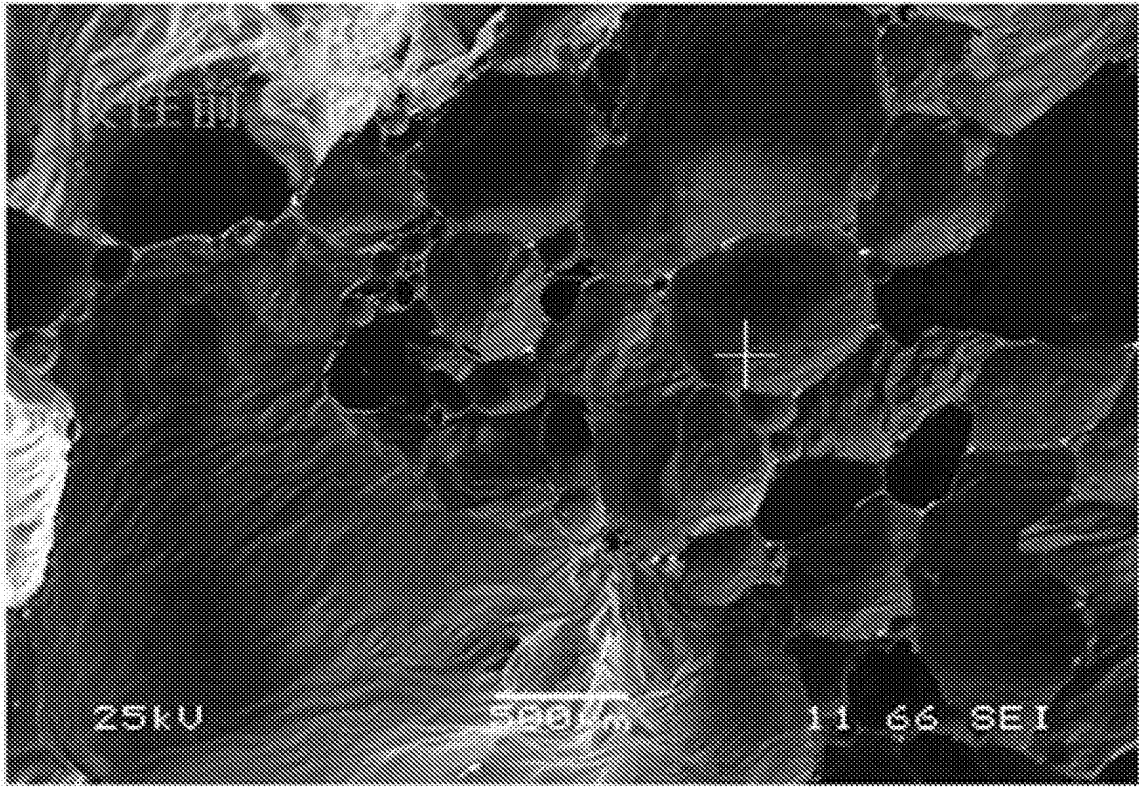


图3



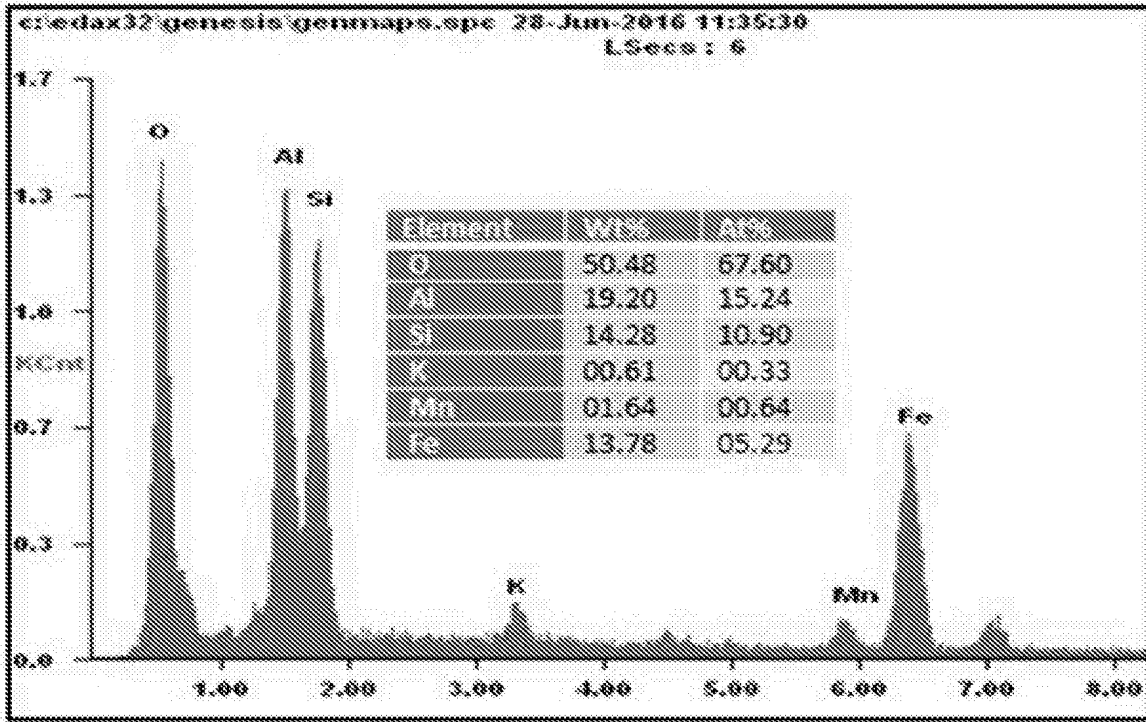


图4

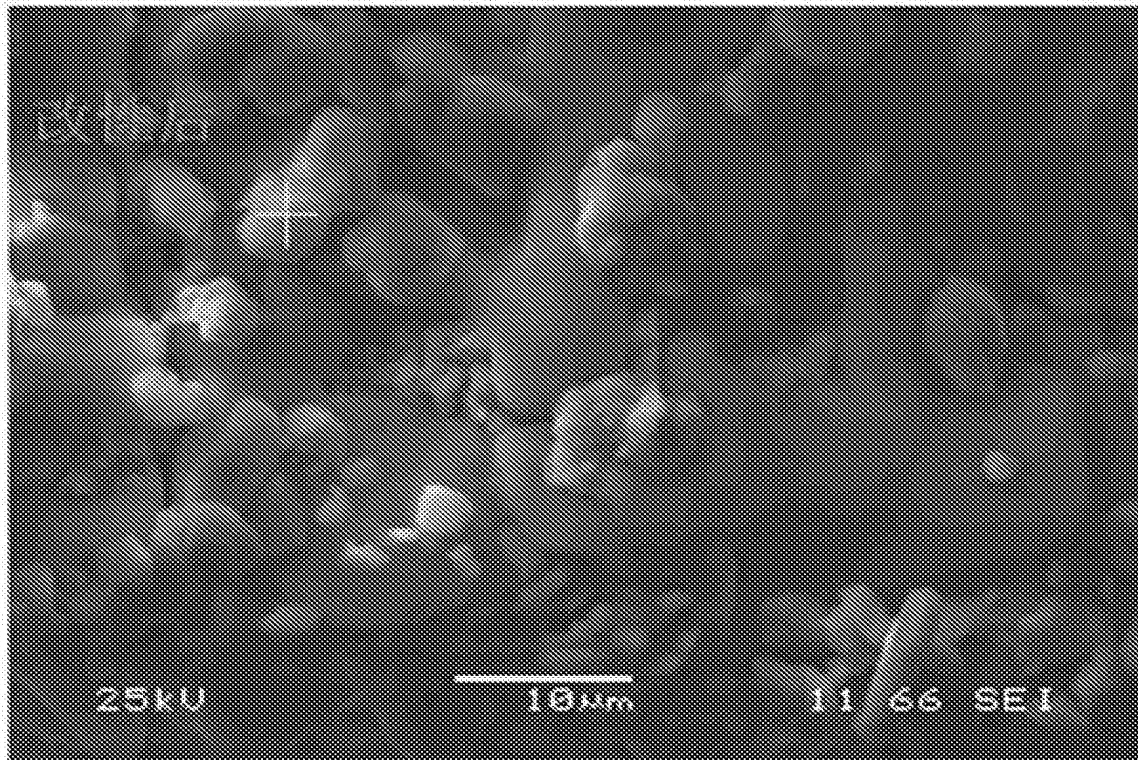


图5

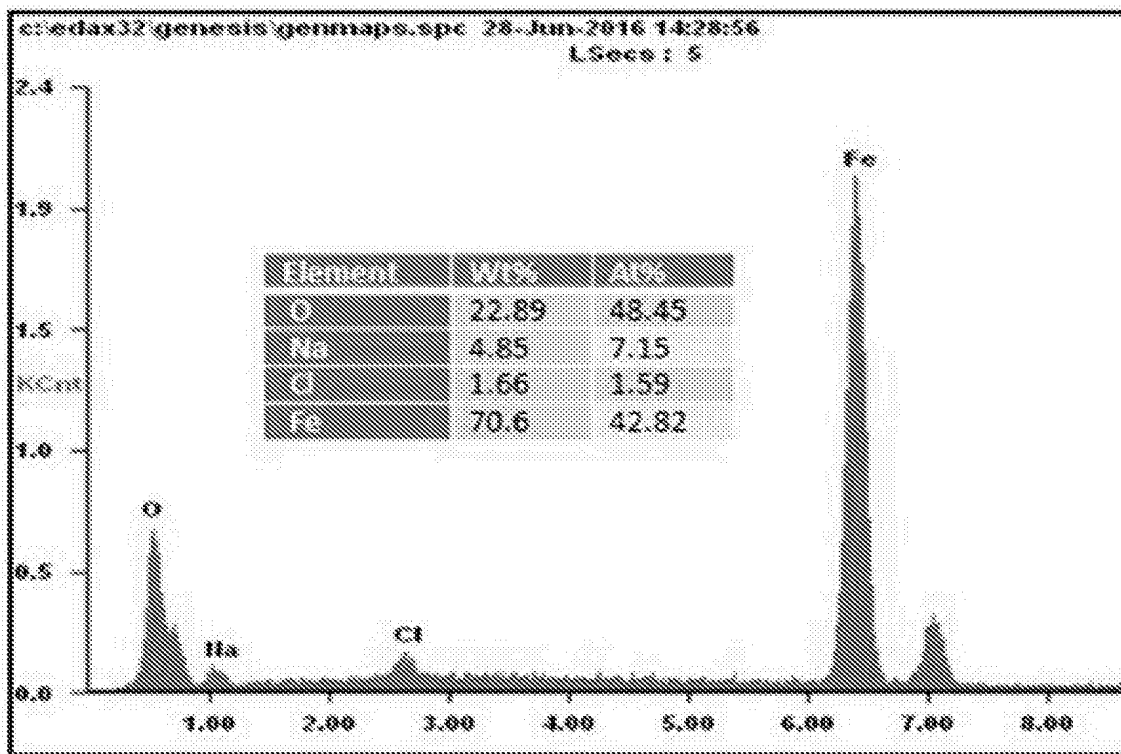


图6

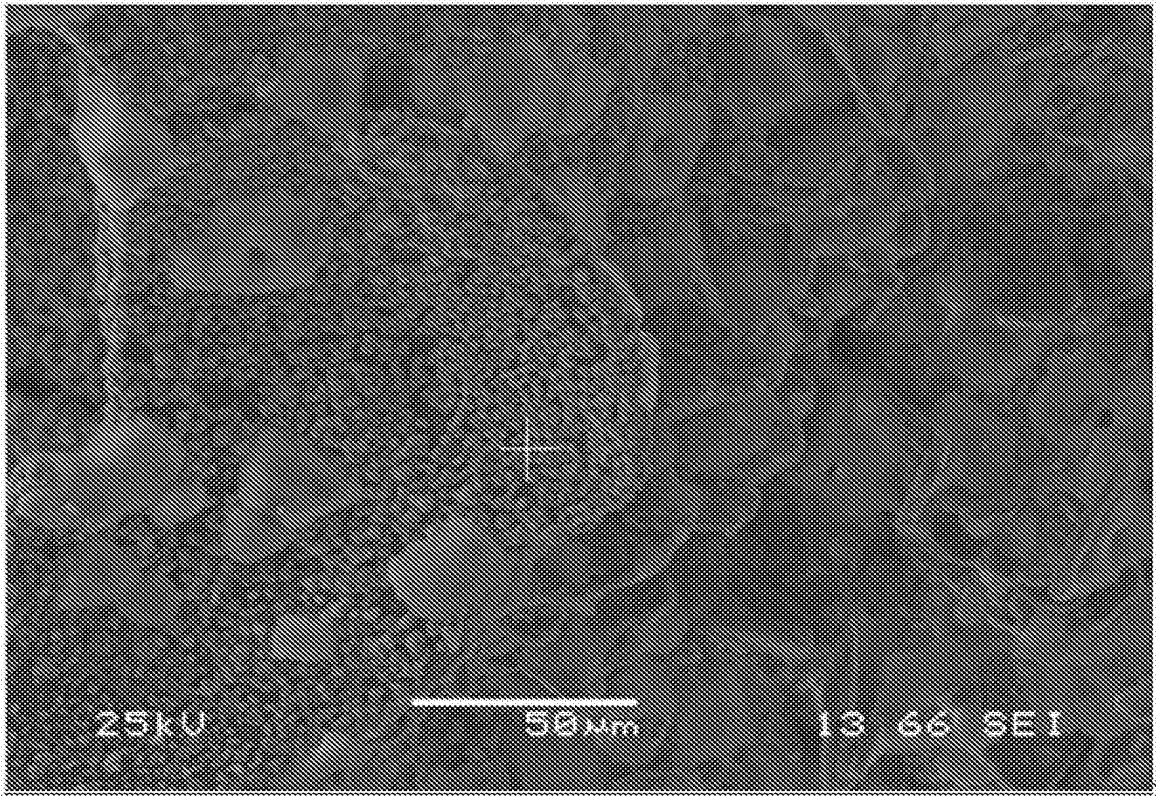


图7

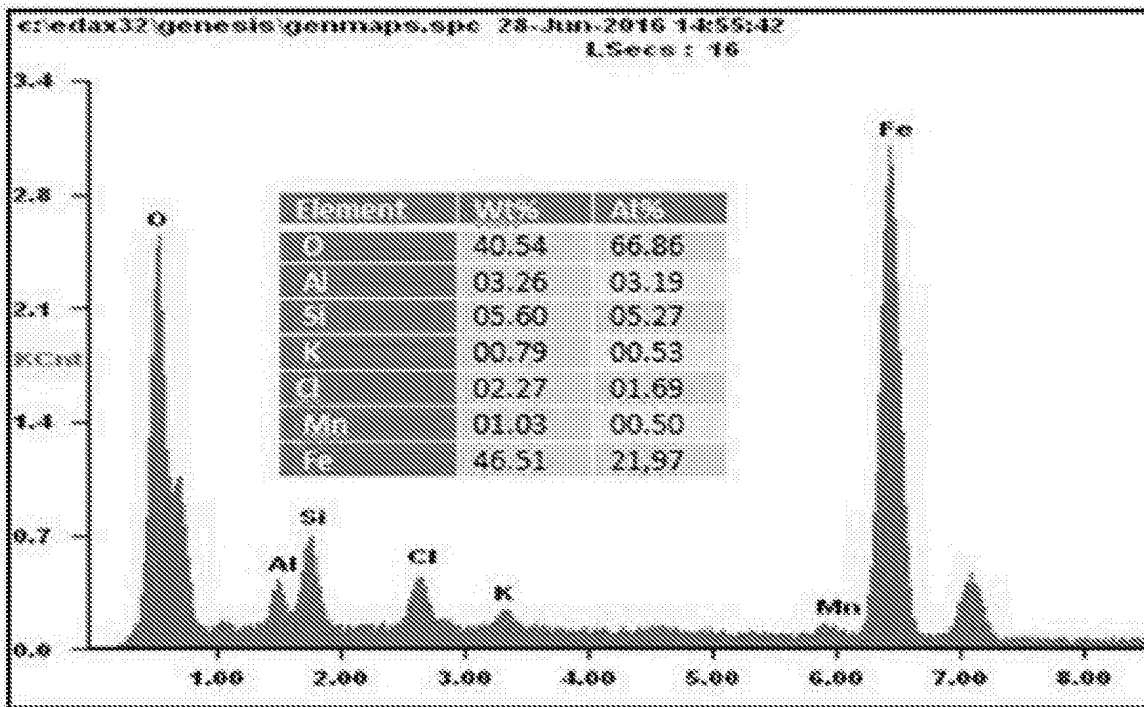


图8