

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第8卷 第10期

Vol.8 No.10

中国科学院
生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版

10
2014

目次

水污染防治

镁铝水滑石及焙烧产物去除水中的天然有机物	张仙娥 肖寒 肖峰 王东升 方利平 岳娜娜 王继库 (4053)
PVA-I 修饰介孔 TiO ₂ 光催化剂对盐酸四环素的光降解	赵雪辉 蒋彩云 王玉萍 (4060)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能——空气通量的影响	张明 刘春 张磊 张静 杨景亮 年永嘉 (4067)
在线混凝-超滤中膜污染与絮体水动力学的关系	宋婷婷 赵长伟 王涛 栾兆坤 (4074)
酸根离子对铝板电絮凝处理含镍废水的影响	张峰振 杨波 张鸿 赵绪新 刘剑洪 (4081)
核桃果皮炭粉对3种重金属离子吸附的影响	刘晓红 吕俊芳 左伟伟 杨飞超 康妮娜 (4086)
臭氧对饮用水中氯化消毒副产物生成的影响	张锁娜 王海波 李肖肖 朱莹 胡春 (4091)
混凝好氧颗粒污泥的絮凝剂选择	易诚 湛含辉 程胜高 (4097)
pH、温度及初始铈浓度对硫酸盐还原菌脱铈的影响	陈炜婷 张鸿郭 陈永亨 罗定贵 吴启航 (4105)
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /β-PbO ₂ 阳极消毒处理医院污水	周键 王三反 薛志强 宋小三 (4110)
(B-NZVI)/CTMAB 的制备及对水中铬(VI)的去除性能与机理	彭秀达 刘红 周亚端 秦雄 冯涛 (4115)
氨基功能化碳材料的水热制备及其对活性艳红 K-2BP 的吸附性能	谭腾飞 闫碌碌 康优芬 漆新华 (4122)
潜流人工湿地去除毒死蜱、双酚 A、4-壬基酚	高士博 林培伦 郭宗楼 王维 王振午 (4129)
活性炭纤维对水中典型除草剂的吸附行为	石林 倪若晨 陈思嘉 冯景伟 (4135)
三峡库区城市污水处理厂工艺特征分析	付国楷 喻晓琴 张春玲 陆磊 (4141)
电增强载铝活性炭纤维吸附氟离子性能	胡欣琪 宋永会 张旭 刘瑞霞 曾萍 贾建丽 (4147)
曝气扰动对泥水界面硝化-反硝化性能的影响	沈叔云 何岩 黄民生 顾佩弟 饶应福 姚丽平 张一璠 (4153)
硫酸盐还原对三氯乙烯生物降解的影响	郭莹 崔康平 (4159)
水平潜流人工湿地在不同水力负荷下的水力效率及可视化分析	牛瑞华 王宇晖 宋新山 (4163)
温度对正渗透工艺性能的影响	李洁 王军 白羽 侯得印 栾兆坤 (4168)
昆明市污水处理厂运行综合评价	李波 吴光学 胡洪营 吴毅晖 郭昉 郭玉梅 (4175)
正渗透复合膜的制备及表征	宁静恒 赵俊 李玉平 曹宏斌 李海波 (4183)
微电场-零价铁强化厌氧水解酸化性能	王婧馨 崔康平 (4191)
基于 WASP 模型计算尾水回用河道污染负荷	冯斌 李大鹏 周琦 马焱 李铮 (4196)
浊度与微生物指标在污水再生处理系统中的去除特性及相关性	庞宇辰 席劲瑛 张彤 胡洪营 黄晶晶 宗祖胜 (4203)
黑藻根际对沉积物中氨氧化细菌和古菌的影响	李倩 田翠翠 肖邦定 (4209)
可吸附生物反应墙修复地下水中 BTEX	孙本山 崔康平 洪天求 (4215)
络合萃取技术分离制药废水中的金刚烷胺	宋永会 魏健 马印臣 曾萍 (4221)
湘江株洲段镉污染动态模拟与情景分析	张青梅 刘湛 刘翔宇 向仁军 郑一 (4227)
纳米零价铁处理冶炼废水	刘一源 雷轰 王伟 滑熠龙 (4233)
无机离子对石墨烯/TiO ₂ 纳米管阵列光电催化性能影响	张清哲 辛言君 马东 包南 公丕成 (4239)
电混凝去除水中锑污染物	张家兴 王超 杨波 张宝锋 赵旭 (4244)
透水坝原位净化山溪性污染河流	董慧峪 王为东 强志民 (4249)
零价铁与甲醇支持的生物-化学法去除富氧水中的硝酸盐氮	黄国鑫 刘菲 黄国英 王晓宏 邹静 时满 (4254)
固定化硝化细菌去除生活污水中的氨氮	刘少敏 储磊 朱敬林 (4261)
K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 对高盐肝素废水处理的影响	杨红薇 陈佼 张建强 (4267)
强化循环厌氧反应器处理印染废水的中试启动研究	杨波 毕深涛 李方 田晴 (4273)
高压脉冲放电等离子体对水中土霉素的降解	张艳 孙亚兵 何东 边琳 陆素洁 赵泽华 荣少鹏 (4280)
倒置 A/O 工艺参数变化对污水中医药类污染物去除的影响	冯莉 卜龙利 白丽荣 高宁 赵佩 王文东 (4285)
Fe/Cu/C 微电解深度处理钻井废水	杨德敏 袁建梅 (4291)
硅酸镁/PES 复合膜吸附材料的制备及其对亚甲基蓝的吸附	汪清 毛丽莉 王海增 (4296)
改性膨润土联合絮凝剂处理微污染水中有机物	吴光锋 聂锦旭 谢伟楠 陈仕稳 范恒 (4301)
CF-TiO ₂ 的制备及其在模拟太阳光下的光催化性能	邓琴 母康生 刘燕 陈忠毅 张延宗 (4307)
人工湿地组合工艺对太湖三山岛农村生活污水的脱氮效果	王学华 张娜 苏祥 沈耀良 陈骏 (4313)
补水景观湖水生态系统构建对水质的影响及因子分析	钟铮 张明珠 孟庆强 余帆洋 (4319)
制药废水 UASB-HAR-ICEAS 组合处理系统效能建模及优化研究	姜涛 赵延华 王鸿程 (4326)
废弃棉布制备活性炭纤维处理六价铬微污染水	郑杰莹 赵泉林 郭云红 叶正芳 (4333)
基于支持向量机的地下水质量综合评价	司训练 张旭峰 (4340)
木镁基碳质吸附剂的制备及其性能	李志萍 刘千钧 冯卿明 孙斌 (4345)

大气污染防治

水泥预分解炉内流场及温度场的数值模拟	蔡鑫	马永亮(4349)
镁基-海水法船舶废气脱硫实船实验	唐晓佳 李铁 刘全 陈晨 李叶叶	朱益民(4355)
商业钛白粉的脱硝性能	王登辉 惠世恩 张庚	尚桐(4361)
西安夏季 PM _{2.5} 中碳组分与水溶性无机离子特征分析		
..... 代志光 张承中 李勇 周变红 马文静 韩婧 李文韬		(4366)

固体废物处置

纤维素酶、半纤维素酶降解膨化玉米秸秆工艺优化	邵丽杰 寇巍 曹焱鑫 武崇辉 刘齐	张大雷(4373)
羽毛蛋白海绵材料对亚甲基蓝的吸附去除	刘畅 高品 曹张军 薛昱	周美华(4379)
餐厨垃圾两相厌氧发酵产甲烷相恶臭排放规律		
..... 黄丽丽 张妍 商细彬 韩萌 李伟芳 宁晓宇 王元刚 卢志强		(4386)
以芦苇灰为硅源制备三胺改性 SBA-15 及其对溶液中 Cd ²⁺ 的吸附		
..... 秦睿 王力 张增强 杨亚提 李荣华		孟昭福(4393)
嗜酸硫杆菌和黑曲霉对电镀污泥重金属浸出效果	毕文龙 崔雨琪 方迪 崔春红	周立祥(4402)
利用钢渣制备多孔吸声材料的研究	李鹏 郭占成 孙朋	郭茂盛(4409)
内源过氧化氢(H ₂ O ₂)对 <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> DHHJ 降解羽毛	蒋晶君 吴斌 曹张军	周美华(4415)
微波法制备工业污泥含碳吸附剂及其除铬性能	陈建发 陈艺敏 黄慧珍	刘福权(4419)
应用混料实验设计制备生猪养殖发酵床复合菌剂	钟仁方	吴祖芳(4427)
污泥-秸秆活性炭制备过程热化学分析	曹群 李炳堂	舒威(4433)
聚丙烯酸钠作为调理剂对好氧堆肥的保氮影响	杨文卿 陈潇川 郭梓波 卓倩 肖荔人	陈庆华(4439)
蔗渣发酵生产 L-乳酸	李市场 刘雅 刘胜男	王延凯(4445)
利用废液晶屏玻璃基板制备发泡材料工艺优化	李龙珠 唐惠东	孙媛媛(4451)
水泥窑共处置过程中水泥生料对砷的吸附/冷凝特性		
..... 丛璟 闫大海 李丽 蒋旭光 周英男 吕任生 王琪		(4456)
钢渣掺量对陶瓷地砖性能的影响	王维 王可祯 董翰琼 王标	赵云超(4463)

土壤污染防治

Tween 系列表面活性剂对白腐菌降解氯丹的影响	肖鹏飞 孙丽军 李玉文	(4468)
生物炭对邻苯二甲酸二甲酯在土壤中自然降解和吸附行为的影响	周震峰 张海光 王茜	(4474)
外源营养物质对土壤中六氯苯厌氧降解效能的影响	王琪 刘辉 姜林 姚珏君	(4480)
环境友好型淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果	吴烈善 吕宏虹 苏翠翠 曾东梅 莫小荣	(4486)

环境生物技术

利用 MFC 阳极室暗发酵培养沼泽红假单胞菌	王兴祖 程翔 孙德智 任以伟 徐贵华	(4492)
全细胞脂肪酶(菌)对 SBR 系统中微生物群落演替的影响		
..... 冷欢 周莉 刘家书 李谔 赵勇 江正兵 宋慧婷		(4497)
一株光合细菌的分离鉴定及其产电特性	吴义诚 肖勇	赵峰(4503)
废水中硝氮和 COD 浓度对 AD-MFC 脱氮产电性能的影响		
..... 张吉强 郑平 何薪飞 季军远 张萌 陈慧 谢作甫		(4508)
双室污泥微生物燃料电池产电的影响因素	连静 孙永军 李鹤超 刘俊新 肖本益	(4515)
MFC-MBR 耦合系统运行效果及产电性能	李俐频 张军 左薇 李慧	(4521)
厌氧流化床微生物燃料电池及其串并联性能	宫本月 刘新民	郭庆杰(4527)
华北某油田石油降解菌的筛选及降解特性	张帆 郝春博 王丽华 盛益之 王鹤立	(4533)
碳毡和碳布 2 种生物阴极材料微生物燃料电池产电性能	刘松山 陈亮 黄满红 郑宇	(4540)

环境监测

基于主成分和粒子群优化支持向量机的水质评价模型	王成杰 张森	(4545)
基于小波变换的 ARIMA 模型在水质预测中的应用研究	石子泊 邹志红	(4550)

工程实例

畜禽养殖污染防治典型工程的综合效益评价	张昌爱 徐振 李彦 张玉凤 林海涛 王江涛	(4555)
---------------------------	-----------------------	--------

电混凝去除水中锑污染物

张家兴^{1,2} 王超² 杨波¹ 张宝锋² 赵旭^{2*}

(1. 深圳大学化学与化工学院, 深圳 518060;

2. 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要 采用电混凝技术对水中锑污染物进行处理, 利用阳极电解铁板产生亚铁和三价铁离子, 通过絮凝与共沉淀作用去除 Sb(III) 和 Sb(V) 污染物, 并详细探讨了电流密度、溶液初始 pH、电解质离子及通入 N₂ 对锑去除效率的影响。结果发现, 锑初始浓度为 1 mg/L 时, 反应 30 min 后 Sb(III) 浓度低于 5.0 μg/L, Sb(V) 浓度为 28.1 μg/L, 表明 Sb(III) 去除效率明显优于 Sb(V)。另外, 研究发现, 电流密度及初始 pH 对 Sb(III) 的去除效率影响较小, 增大电流密度会提高 Sb(V) 去除效率, 溶液初始 pH 为 4.5 时 Sb(V) 去除效率最高; Mg²⁺ 与 HCO₃⁻ 有助于 Sb(V) 的去除, Ca²⁺、SiO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 对 Sb(V) 的去除有一定的抑制作用; 通入 N₂ 会提高 Sb(V) 的去除率。

关键词 电混凝 重金属 三价锑 五价锑

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)10-4244-05

Removal of antimony contaminant in water by electrocoagulation

Zhang Jiaying^{1,2} Wang Chao² Yang Bo¹ Zhang Baofeng² Zhao Xu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract Removal of antimony (III) and antimony (V) contaminant in water by electrocoagulation process was investigated. The effects of current density, initial pH value, different coexisting ions and ventilation with nitrogen on the removal efficiency of antimony were investigated. The results indicated that the final concentrations of antimony (III) and antimony (V) were lower than 5.0 μg/L and 28.1 μg/L after 30 minutes, showing that the removal efficiency of antimony (III) was significantly better than antimony (V). The current density and initial pH value have small effects on antimony (III) removal, however, increasing the current density significantly improves the removal efficiency of antimony (V), the antimony (V) removal efficiency is highest when the initial pH value is 4.5. Mg²⁺ and HCO₃⁻ promote antimony (V) removal. Ca²⁺, SiO₃²⁻ and PO₄³⁻ inhibit antimony (V) removal. Ventilation with N₂ improves the removal rate of antimony (V).

Key words electrocoagulation; heavy metal; antimony (III); antimony (V)

近年来,工业废水排放导致的重金属污染问题日益突出,有效去除水中的重金属离子一直是水处理技术领域的研究热点。锑污染物中锑的存在形式有 Sb(III) 和 Sb(V) 2 种价态^[1], 水中 Sb(III) 易于去除, 但 Sb(V) 的电负性较大, 在水中溶解度较高, 难以去除^[2]。而地表水中的锑主要以 Sb(V) 形式存在, Sb(III) 的浓度相对较低^[3]。因此, 研究去除 Sb(V) 的高效方法日益重要。

去除水中锑污染物的方法主要包括吸附法、混凝沉淀法、氧化还原法和离子交换法等^[4-10]。电化学方法是一种有效的环境友好净水技术, 是通过在水中发生电化学反应, 经过絮凝、沉淀、氧化及还原等单一过程或组合作用, 使污染物得到净化处理。

电混凝设备紧凑, 操作简单, 易于实现自动化^[11]。已有文献报道采用铝板为电极, 通过电絮凝作用去除锑污染物, 此方法去除 Sb(III) 效果较好, 但对 Sb(V) 的去除率很低^[12]。

本研究采用铁电极电混凝去除水中锑污染物, 利用阳极电解方法产生亚铁和三价铁离子通过絮凝与共沉淀作用去除 Sb(III) 和 Sb(V) 污染物, 对电化

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51222802, 21177089); 国家“863”
高新技术研究发展计划项目 (2012AA062604, 2013AA06A305)

收稿日期: 2014-06-23; **修订日期:** 2014-07-22

作者简介: 张家兴 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制化学。E-mail: charsin@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn.

学过程中的影响因素进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验中 Sb(III) 溶液用酒石酸锑钾配制, Sb(V) 溶液用焦锑酸钾化合物配制, 均为优级纯, 均购自美国默克公司; Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2SiO_3 、 Na_2HPO_3 、 HCl 和 NaOH 为分析纯, 均购自国药公司。

1.2 实验装置

实验装置图如图 1 所示, 阳极(铁板)和阴极(钢板)分别与 DH1718E-4 型双路跟踪稳压稳流电源的相关输出端连接, 在恒流条件下进行电化学反应; 阴极和阳极的有效面积均为 50 cm^2 , 极板间距为 1.0 cm 。电混凝有效工作容积为 450 mL 。

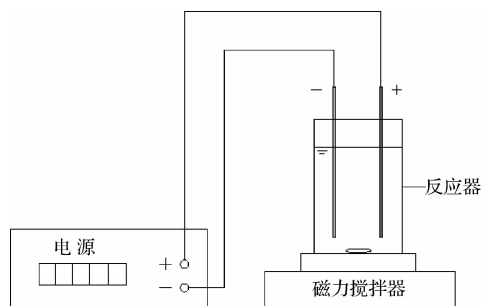


图 1 电混凝实验装置图

Fig. 1 Test system for electrocoagulation experiment

1.3 实验步骤

准确称取 274.4 mg 酒石酸锑钾于 $1\ 000\text{ mL}$ 容量瓶中, 得到浓度为 100 mg/L Sb(III) 储备液; 准确称取 208.0 mg 焦锑酸钾, 溶于 5.0 mol/L HCl 溶液中, 定容至 $1\ 000\text{ mL}$, 得到 100 mg/L Sb(V) 储备液, 将溶液在 4°C 下存贮待用。称取 $100\text{ mg Na}_2\text{SO}_4$ 于 500 mL 烧杯中, 溶解后移入至 500 mL 容量瓶中, 移取 5 mL 锑储备液定容于同一容量瓶中, 得到初始浓度为 1.0 mg/L 锑溶液及 200 mg/L 的电解支持液, 将上述溶液倒入 500 mL 烧杯中, 用 1 mol/L 盐酸及 1 mol/L 氢氧化钠调节溶液 pH 后取空白样。接通电路调节电流后开始反应, 在反应时间 5 、 10 、 15 、 20 、 25 和 30 min 处取样, 取样后测定溶液的 pH, 每个取样点同时取两次样, 其中样品 1 用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水系滤膜过滤后测定溶液中的物质含量, 样品 2 不过滤加浓酸溶解后直接测定总物质含量。

1.4 实验分析方法及仪器

溶液 pH 测定采用 pH 电极测定仪 (720 , ORI-

ON, USA); 总铁及总锑浓度的测定使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, P700, Agilent, USA); 亚铁离子浓度的测定采用紫外-可见分光光度计 (U-3010, HITACHI, USA), 测定方法为: 移取 1 mL 经浓酸溶解的样品至 10 mL 比色管中, 加入 1 mL 亚铁离子缓冲液及 1 mL 邻菲罗啉显色剂, 超纯水定容至 10 mL , 显色 $5\sim 10\text{ min}$, 用紫外分光光度计在 510 nm 波长处测定溶液的吸光度。Sb(III) 浓度的测定采用原子荧光光谱仪 (AF610B, 北京瑞利分析仪器有限公司), 测定方法为: 配制浓柠檬酸 (1 mol/L)-柠檬酸钠 (0.25 mol/L) 缓冲溶液, 首先做出 Sb(III) 测定的标线, 移取 0 、 0.5 、 1.0 和 2.0 mL 的 1.0 mg/L Sb(III) 储备液于 4 个 25 mL 的容量瓶内, 加入浓柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液 2 mL , 超纯水定容。移取 1 mL 样品于 10 mL 比色管中, 加入浓柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液 2 mL , 超纯水定容。测定时使用柠檬酸 (0.1 mol/L)-柠檬酸钠 (0.025 mol/L) 缓冲溶液和 10 g/L 硼氢化钾 (含 2 g/L 的氢氧化钾) 作为载流液。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对电混凝去除 Sb(III) 和 Sb(V) 的影响

在锑初始浓度为 1.0 mg/L , 溶液初始 $\text{pH} = 2.5$ 条件下进行电混凝除锑实验。图 2(a) 表明 Sb(III) 在电混凝过程中被快速去除; 电流密度越大, 电混凝去除 Sb(III) 的效率越高; 但不同电流密度对 Sb(III) 去除效率的影响并不显著。Sb(III) 在电混凝过程中会形成 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 沉淀与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体高速共沉淀, 所以电流密度很低时, Sb(III) 去除效率也非常高, 电流密度对 Sb(III) 的去除影响不大。电流密度对电混凝去除 Sb(V) 的影响如图 2(b) 所示, 溶液中 Sb(V) 在外加电流作用下, 随反应时间的增加, 浓度逐渐降低。电流密度对 Sb(V) 去除效率的影响显著, 电流密度的增大会显著提高 Sb(V) 去除效率, 和其他几组不同电流密度的实验相比, 电流密度为 10 mA/cm^2 时, Sb(V) 浓度在相同时间时是最低的。电混凝过程中 Sb(V) 以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 或 SbO_3^- 的形式存在, 部分 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 或 SbO_3^- 在静电引力的作用下被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体吸附后发生共沉淀作用, 但由于 Sb(V) 电负性很大, 导致 Sb(V) 和电混凝过程中产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体共沉淀速率较低。在电混凝去除 Sb(V) 的过程中并没有检测到 Sb(III) 的生

成,说明溶液中的 Sb(V) 并没有被还原为 Sb(III) 而是直接与 Fe(OH)_3 絮体形成共沉淀而得到去除。因此,电混凝过程中 Sb(V) 的去除效率比 Sb(III) 低。

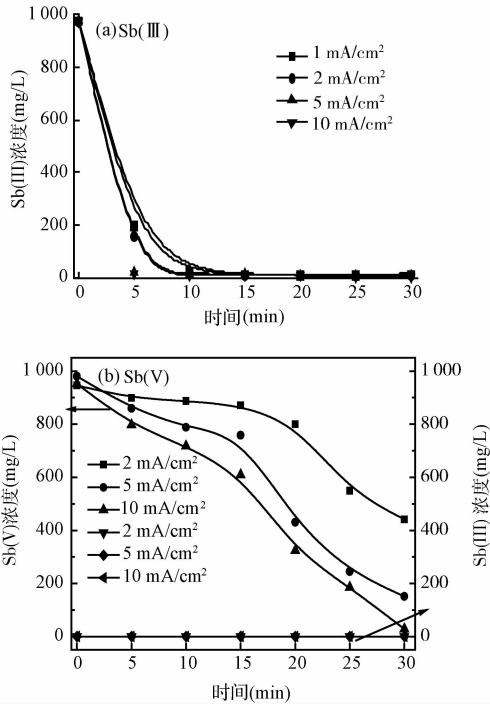


图 2 电流密度对 Sb(III) 和 Sb(V) 去除的影响
Fig. 2 Effect of current densities on antimony (III) and antimony (V) removal

2.2 溶液初始 pH 对电混凝去除 Sb(III) 和 Sb(V) 的影响

pH 对电混凝除锑效率具有重要影响,pH 的大小将影响电混凝过程产生的絮体的质子化作用。除锑效率决定于电混凝过程中 Fe(OH)_3 絮体的产量及 Fe(OH)_3 絮体表面的质子化作用。pH 为 2 ~ 10 时, Sb(III) 以中性分子的形式存在于溶液中, Sb(V) 在弱酸、中性和碱性范围内以 Sb(OH)_6^- 或 SbO_3^- 的形式存在。在 $\text{pH} \leq 7$ 的情况下,阳极产生的 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 生成的 Fe(OH)_3 絮体表面发生质子化作用使得絮体表面带正电, Fe(OH)_3 絮体表面的主要官能团为 Fe(OH)_2^+ , 溶液中 Sb(OH)_6^- 及 SbO_3^- 阴离子和 Fe(OH)_2^+ 发生静电吸附后,与 Fe(OH)_2^+ 表面的 OH^- 发生配体交换后在 Fe(OH)_3 絮体上形成内层络合物后发生共沉淀作用。 $\text{pH} \geq 7$ 时, Fe(OH)_3 絮体表面发生去质子化作用,但 Sb(III) 以中性分子存在, Fe(OH)_3 絮体表面的质子化

作用及去质子化作用对 Sb(III) 的静电吸附影响不大。从图 3(a) 可以看出, Sb(III) 在电混凝 10 min 后即被完全去除,溶液初始 pH 对 Sb(III) 的去除效率影响不大。电絮凝过程中产生的絮体首先吸附溶液中 Sb(III) 的中性分子,然后絮体表面所带 OH^- 官能团和 Sb(III) 的中性分子发生配体交换后两者形成内层络合物,络合物在电混凝过程中和电解铁板产生的 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 生成的 Fe(OH)_3 絮体发生共沉淀作用,因此, Sb(III) 在电絮凝过程中得到去除^[13]。图 3(b) 表明,不同溶液初始 pH 下 Sb(V) 的去除率变化很大,在初始 $\text{pH} = 4.5$ 时, Sb(V) 的去除率最大,初始 $\text{pH} = 2.5$ 时 Sb(V) 的去除率最小。在 $\text{pH} = 2.5$ 时, Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 不易形成沉淀产生 Fe(OH)_3 絮体,导致 Fe(OH)_3 絮体与 Sb(OH)_6^- 或 SbO_3^- 形成的共沉淀数量比 $\text{pH} = 4.5$ 时少,所以溶液初始 $\text{pH} = 2.5$ 时 Sb(V) 的去除率比初始 $\text{pH} = 4.5$ 时低。溶液初始 $\text{pH} = 4.5$ 时与 $\text{pH} = 6.5$ 时电混凝过程中产生的 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 所生成的 Fe(OH)_3 絮体量相当,但由于初始 $\text{pH} = 6.5$ 时,电混凝过程中溶液很快变成碱性,电解产生的 Fe(OH)_3 絮体表面发生去质子化,导致 Fe(OH)_3 絮体对 Sb(OH)_6^- 及 SbO_3^- 的静电吸引作用减弱,从而导致和絮体发生络合作用的 Sb(V) 污染物减少,两者形成的共沉

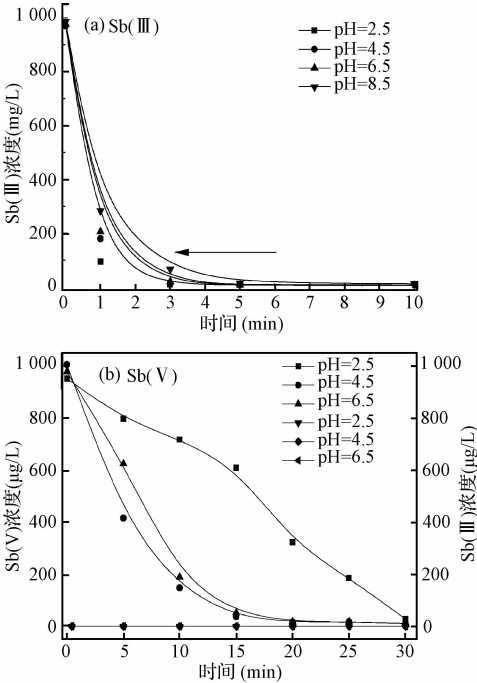


图 3 初始 pH 值对 Sb(III) 和 Sb(V) 去除的影响
Fig. 3 Effect of different initial pH values on antimony (III) and antimony (V) removal

淀的数量也随之减少^[14],因此,在初始 pH = 6.5 时 Sb(V) 去除效率没有初始 pH = 4.5 的高。因此,电混凝去除 Sb(V) 的最佳初始 pH 为 4.5,溶液初始 pH 对电混凝去除 Sb(V) 影响显著。

2.3 电解质离子对电混凝去除 Sb(V) 的影响

图 4 为电混凝过程中加入浓度为 200 mg/L 不同电解质离子后 Sb(V) 浓度随反应时间增加的变化,和 SO_4^{2-} 作电解质相比,加入 Mg^{2+} 及 HCO_3^- 有助于 Sb(V) 的去除, Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 Sb(V) 的去除有一定的抑制作用。 Mg^{2+} 在碱性条件下形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附 Sb(V) 后两者发生共沉淀作用可以去除部分 Sb(V), HCO_3^- 可以促进阳极亚铁离子的溶出,增大 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体的生成量,因此, Mg^{2+} 及 HCO_3^- 有助于 Sb(V) 的去除^[15]。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 通过置换 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体活性吸附位点上的 OH^- 降低 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体活性,磷由于跟锑是同族元素, PO_4^{3-} 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体表面上的吸附行为与 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 或 SbO_3^- 类似,导致 PO_4^{3-} 对 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 或 SbO_3^- 的竞争吸附能力最强,所以 PO_4^{3-} 抑制作用最强^[16]。

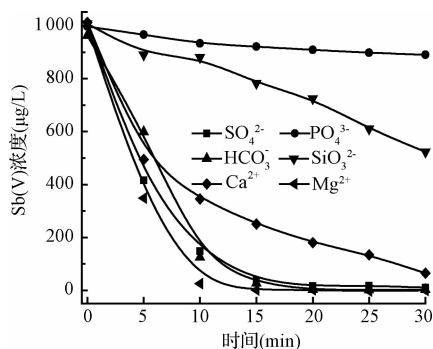


图 4 不同电解质离子对 Sb(V) 去除的影响

Fig. 4 Effect of different electrolyte ions on antimony (V) removal

2.4 通入 N_2 对电混凝去除 Sb(V) 的影响

在向反应体系中通入 N_2 后,反应过程中的 pH 会变小,有利于阳极铁板的溶解, Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 水解形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体数量增多,通入 N_2 加速 Sb(V) 污染物和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体的接触速率,加快 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体对 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 或 SbO_3^- 的吸附,使得 Sb(V) 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体共沉淀的效率变大;通入 N_2 时,电混凝过程中 pH 较不通 N_2 时较晚达到 $\text{pH} \geq 7$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体发生去质子化作用时间延长,相同时间内去除的 Sb(V) 更多。因此,如图 5(a) 所示,

通入 N_2 会提高 Sb(V) 的去除率。

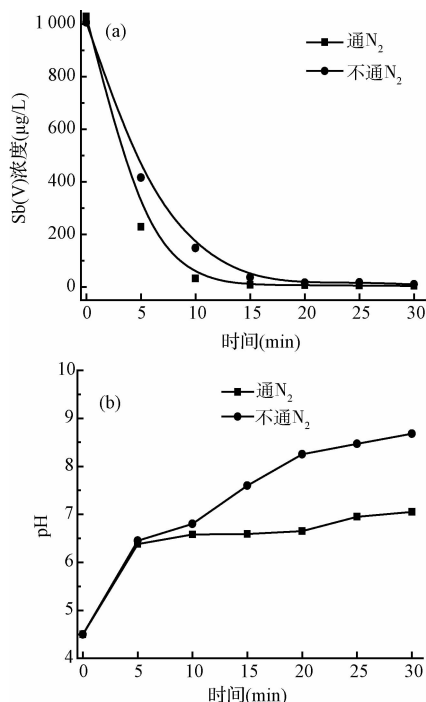


图 5 通入 N_2 对 Sb(V) 去除的影响及 pH 的变化

Fig. 5 Effect of N_2 on antimony (V) removal and pH values change

2.5 能耗分析

电混凝去除锑污染物的过程中,能耗主要是通过电源施加到反应器阴阳极上的电流消耗。本实验通过计算去除 1 g 锑污染物所消耗的电量来分析电混凝去除锑污染物过程中的能耗,计算公式如下:

$$W = U \cdot I \cdot t / (1000 \cdot V \cdot C) \quad (1)$$

式中:W 为能耗($\text{kW} \cdot \text{h/g Sb}$);U 为电源电压(V);I 为电源电流(A);V 为反应器有效容积(L);c 为锑污染物去除量(g/L)。

本实验平均电压 $U = 6 \text{ V}$,电流密度 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2$,对应的电流强度 $I = 0.5 \text{ A}$,去除 Sb(III) 反应时间 $t = 0.17 \text{ h}$,Sb(III) 去除量 0.995 mg/L ,Sb(V) 反应时间 $t = 0.5 \text{ h}$,Sb(V) 去除量 0.972 mg/L ,反应器有效容积 $V = 500 \text{ mL}$ 。代入上述公式计算,得出单位 Sb(III) 去除能耗为 $1 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$,单位 Sb(V) 去除能耗为 $3 \text{ kW} \cdot \text{h/g}$ 。

3 结 论

(1) 锑污染物的存在形式决定了除锑效率,电混凝过程中 Sb(III) 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体共沉淀的速率明显比 Sb(V) 快,Sb(III) 的去除效率显著优于 Sb

(V)。

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体的产量和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体表面的质子化及去质子化作用决定了除锑效率。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体产量越大,除锑效率越高; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体表面的去质子化作用强烈抑制 $\text{Sb}(\text{V})$ 的去除,但不影响 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除。

(3) Mg^{2+} 与 HCO_3^- 有助于 $\text{Sb}(\text{V})$ 的去除, Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的去除有一定的抑制作用;通入 N_2 会提高电混凝对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的去除率。

参考文献

- [1] Filella M., Belzile N., Chen Yuwei. Antimony in the environment: A review focused on natural waters; I. Occurrence. *Earth Science Reviews*, **2002**, 57(1-2): 125-176
- [2] Pletcher D., Weinber N. L. The green potential of electrochemistry. Part 1: The Fundamentals. *Chinese Engineering*, **1992**, 99(8): 98-103
- [3] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性. *化学进展*, **2004**, 16(1): 131-135
He Mengchang, Wan Hongyan. Distribution, speciation, toxicity and bioavailability of antimony in the environment. *Progress in Chemistry*, **2004**, 16(1): 131-135 (in Chinese)
- [4] 许光眉. 石英砂负载氧化铁 (IOCS) 吸附去除锑、磷研究. 长沙: 湖南大学博士学位论文, **2006**
Xu Guangmei. The study on adsorption removal of antimony and phosphate using iron oxide coated sand. Changsha: Doctor Dissertation of Hunan University, **2006**
- [5] 李双双, 戴友芝, 罗春香, 等. 锑在水中的形态变化及除锑技术的现状. *化工环保*, **2009**, 29(2): 131-134
Li Shuangshuang, Dai Youzhi, Luo Chunxiang, et al. Morphological changes of antimony in water and status quo of antimony-removal technologies. *Environmental Protection of Chemical Industry*, **2009**, 29(2): 131-134 (in Chinese)
- [6] Thanabalasingam P., Pickering W. F. Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al. *Water, Air, & Soil Pollution*, **1990**, 49(1-2): 175-185
- [7] 朱静, 吴丰昌. 改性粉煤灰在处理锑矿选矿废水中的应用. *环境科学学报*, **2010**, 30(2): 361-367
Zhu Jing, Wu Fengchang. Treatment of wastewater released from antimony ore processing using acidified coal fly ash. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2010**, 30(2): 361-367 (in Chinese)
- [8] 张伟宁, 李静, 刘军. 用分步沉淀法去除 $\text{Nb}(\text{OH})_5/\text{Ta}(\text{OH})_5$ 中 Ti、Sb 等金属杂质的工艺研究. *宁夏工程技术*, **2002**, 1(3): 165-167
Zhang Weining, Li Jing, Liu Jun. The study on the removal of the metal impurities Sb, Ti etc from the product $\text{Nb}(\text{OH})_5/\text{Ta}(\text{OH})_5$ by fractional-precipitation method. *Ningxia Engineering Technology*, **2002**, 1(3): 165-167 (in Chinese)
- [9] 张志, 赵永斌, 刘如意. 微电解-中和沉淀法处理酸性重金属矿山地下水的试验研究. *有色金属: 选矿部分*, **2002**, (2): 44-47
Zhang Zhi, Zhao Yongbin, Liu Ruyi. An experimental study on using micro-electrolysis-neutralization sedimentation process to treat the acidic mine underground water containing heavy metals. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, **2002**, (2): 44-47 (in Chinese)
- [10] Ozdemir N., Soylak M., Elci L., et al. Speciation analysis of inorganic Sb(III) and Sb(V) ions by using mini column filled with Amberlite XAD-8 resin. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 505(1): 37-41
- [11] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术. 北京: 科学出版社, **2007**
- [12] Zhu Jing, Wu Fengchang, Pan Xiangliang, et al. Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. *Journal of Environmental Sciences*, **2011**, 23(7): 1066-1071
- [13] Leuz A. K., Monch H., Johnson C. A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40(23): 7277-7282
- [14] Scheinost A. C., Rossberg A., Vantelon D., et al. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2006**, 70(13): 3299-3312
- [15] Wijnja H., Schulthess C. P. Carbonate adsorption mechanism on goethite studied with ATR-FTIR, DRIFT, and proton coadsorption measurements. *HYPERLINK "https://www.soils.org/publications/sssaj" Soil Science Society of America Journal*, **2001**, 65(2): 324-330
- [16] Roberts L. C., Hug S. J., Ruettimann T., et al. Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(1): 307-315