

# 不同类型吸附剂去除水体中 Sb(V) 的对比研究

黄正玉<sup>1,2</sup>, 宁增平<sup>1,\*</sup>, 肖唐付<sup>1,3</sup>, 赵彦龙<sup>1,4</sup>,  
刘意章<sup>1</sup>, 吴世良<sup>4</sup>, 蓝小龙<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 广州大学 珠江三角洲水质安全与保护协同创新中心, 广州 510006; 4. 珠江流域水环境监测中心, 广州 510611)

**摘要:** 本文对比研究了沸石、酸碱改性沸石、硅藻土、酸改性硅藻土、锰改性硅藻土、水葫芦干粉末、酸碱改性水葫芦干粉末、煤灰、煤渣、稻草秸秆粉末 (<40 目)、稻草秸秆颗粒 (粒径 0.5 cm)、玉米秸秆粉末 (<40 目)、玉米秸秆颗粒 (粒径 0.5 cm)、陶粒、铁氧化物改性陶粒等 15 种吸附材料吸附去除水体中 Sb(V) 的效果。结果表明, 在固液比为 1 g : 50 mL, 初始溶液 pH = 7.5 ± 0.5, 反应温度为 25 ± 2 °C, 震荡速率 150 r/min, 初始 Sb(V) 浓度为 1 000 μg/L, 吸附反应时间为 5 h 条件下, 15 种吸附材料对 Sb(V) 具有显著不同的吸附效果。吸附量大小依次为煤渣 > 铁氧化物改性陶粒 > 锰改性硅藻土 > 酸碱改性水葫芦干粉末 > 煤灰 > 玉米秸秆粉末 > 酸碱改性沸石 > 酸改性硅藻土 > 玉米秸秆颗粒 > 稻草秸秆粉末 > 沸石 > 稻草秸秆颗粒 > 陶粒 > 水葫芦 > 硅藻土。通过对原始吸附材料进行不同改性处理, 发现改性后材料相对于原始材料对 Sb(V) 的吸附能力有明显提升, 其中锰改性硅藻土、酸碱改性水葫芦和铁氧化物改性陶粒对 Sb(V) 的吸附量分别为 48.7、46.6 和 48.9 μg/g。其中, 铁氧化物改性陶粒作为一种新型的大颗粒吸附剂, 不仅对 Sb(V) 的吸附性能好, 而且相对于传统的粉末型吸附剂更易于从被处理水体中取出, 避免了吸附剂和目标毒害元素驻留在水体中产生二次释放的环境风险, 具有较好的应用潜力。

**关键词:** 吸附剂; Sb(V); 改性; 去除; 陶粒

**中图分类号:** P595; X143 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2017)05-0523-08 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2017.05.005

锑 (Antimony, Sb) 是典型有毒重金属元素, 位于元素周期表中的第 V 主族, 其地球化学行为与 As 相似。Sb 是一种两性金属元素, 具有明显的亲硫性和亲铜性。在自然环境中存在的锑矿物达 120 余种, 主要以辉锑矿 (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、方锑矿 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 也被称为锑华) 和白锑矿 (Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 等矿物类型存在<sup>[1]</sup>。锑及其化合物广泛应用于陶瓷、搪瓷、橡胶、油漆、印刷、电池和机动车刹车片等工业领域, 主要作为阻燃剂材料被大量使用。锑及其化合物具有毒性和潜在致癌性, 早在上世纪 70 年代, 欧盟环保署和美国 EPA 就将其列为优先控制环境污染物<sup>[2]</sup>。

Sb 的自然丰度很低。在天然淡水中, Sb 浓度一般低于 1 μg/L<sup>[2]</sup>。然而, 近 20 年以来, 随着锑及含锑制品的大规模生产和广泛使用, 大量 Sb 进入水

体, 造成水环境 Sb 污染。在锑矿区、锑冶炼厂或射击场周边水体中, Sb 浓度可高达数千 μg/L<sup>[4-5]</sup>。我国是世界上最大锑储量和生产国, 锑的环境污染问题尤为突出<sup>[5-6]</sup>。近年来, 我国地表河流 Sb 浓度超标事件时有发生, 如 2007 年湖南省益阳水源地水体锑污染事件, 2008 年都柳江广西段监测断面水体锑含量超标事件, 2011 年珠江上游广东韶关武江河乐昌段水体锑含量超标事件, 2015 年甘肃陇星锑业尾矿泄漏入河致下游三省水体受 Sb 污染等。面对日益严峻的水体锑污染问题, 我国相继制定了多项法规和污染防治行动计划, 严控工矿企业含 Sb 废水等有害物的排放, 并鼓励支持水体锑污染治理技术研发和示范推广。如 2006 年新制定的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 将锑列入监测名录, 并

收稿日期: 2016-12-05; 改回日期: 2017-03-24

基金项目: 水利部公益性行业科研专项经费项目 (201501011); 环保部公益性行业科研专项经费项目 (201509051); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2010]2235 号)。

第一作者简介: 黄正玉 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事水体中毒害元素地球化学行为及去除技术研究。E-mail: huangzhengyu@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者: 宁增平 (1980-), 副研究员, 研究方向为毒害元素环境地球化学与生态修复技术。E-mail: ningzengping@mail.gyig.ac.cn.

规定了饮用水中的锑浓度限值为  $5 \mu\text{g/L}$ ; 2015 年《水污染防治行动计划》(即“水十条”)明确指出,我国将加强有关水污染治理等适用技术的研发和示范推广,同时加快研发针对饮用水等水体重金属污染的低成本治理前瞻技术。然而,迄今针对有关水体 Sb 污染去除技术的研究还很少,可用于实际 Sb 污染水体处理处置的技术储备十分匮乏。因此,研发高效、经济和环境友好的水体 Sb 污染处理处置技术显得十分迫切。

目前,国内外去除水体中重金属污染物的方法主要包括吸附法、化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、电化学法等<sup>[7]</sup>。相对而言,目前有关水体中重金属净化技术的研究主要集中在 Hg、As、Cd、Pb、Cu、Zn、Tl、Cr 和 Ni 等,而针对水体中 Sb 的去除技术的研究还十分不足。吸附法因其经济、高效的技术特点被广泛认为是一种极具市场前景的新技术方法。当前,用于去除水体 Sb 的研究中,常用的吸附剂主要有活性炭<sup>[8-9]</sup>、碳纳米管<sup>[10]</sup>、工业副产品(铝渣)<sup>[11]</sup>和天然矿物(如海泡石、高岭石、蒙脱石)<sup>[12-13]</sup>等。近年来,研究发现通过酸改性、碱改性、有机物改性、氧化物负载改性(如铁氧化物、锰氧化物和铝氧化物等)或多次混合改性的吸附材料,会在一定程度上提升 Sb 的吸附效果。如经高锰酸钾改性后的活性炭对水中 Sb(III) 的最大吸附效率高达 99.04%<sup>[8]</sup>,基于负载 Zr(IV) 和 Fe(III) 离子的橘子皮制成的凝胶对水体中 Sb(V) 的吸附均达到  $1.19 \text{ mmol/g}$ <sup>[14]</sup>。然而,迄今大多改性试剂主要集中在粉末状吸附材料,去除 Sb 的成本较高,对于大颗粒状吸附材料的研究还鲜有报道。

Sb 在自然界存在 Sb(III)、Sb(V) 和甲基锑三种赋存形态,但在地表水体中主要以 Sb(V) 形式存在<sup>[2]</sup>。因此,本研究选取了粘土物质(沸石、硅藻土)、农作物秸秆(玉米秸秆、稻草秸秆)、燃煤固废(煤灰、煤渣)、水生植物(水葫芦)、陶粒等潜在的大颗粒吸附材料作为实验材料,并加以不同改性,对比研究沸石与酸碱改性沸石,硅藻土、酸改硅藻土与锰改性硅藻土,水葫芦与改性水葫芦,煤灰与煤渣,稻草秸秆与玉米秸秆,陶粒与负载 Fe 氧化物改性陶粒共 15 种吸附材料对水中 Sb(V) 的去除效果,以期筛选出可快速去除水体中 Sb(V) 的吸附剂。同时,本研究探索使用陶粒和改性陶粒去除水体中 Sb(V),评估了其作为大颗粒、易回收型 Sb(V) 吸附剂的可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

本研究使用的化学试剂包括  $\text{KSb}(\text{OH})_6$ 、NaOH、HCl、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{FeCl}_3$ ,均为分析纯以上级别,实验用水为超纯水(Milli-Q,  $18.4 \Omega$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.5$ ); 锑标准溶液( $1 \text{ g/L}$ , GSB04-1714-2004)购置于阿拉丁试剂有限公司。实验选用的吸附材料包括硅藻土、沸石、煤灰(取自于除尘器收集物)、煤渣(取自于锅炉中燃烧残渣)、水葫芦、稻草秸秆、玉米秸秆和陶粒。

所用实验仪器包括电子天平、pH 计、干燥箱、电热板、马弗炉、振荡器、原子荧光形态分析仪等。

### 1.2 吸附剂的制备

**盐酸改性硅藻土:** 按照固液比  $1 \text{ g} : 5 \text{ mL}$  将适量干燥的硅藻土(80 目)浸入 10% 的盐酸中,浸泡 2 h,过滤,再用去离子水洗至冲洗液为中性,最后在  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下烘干保存备用。

**酸碱改性水葫芦:** 按照固液比为  $1 \text{ g} : 10 \text{ mL}$ ,将适量粉末状水葫芦浸入 10% 的盐酸中浸泡 1 h,过滤后用去离子水洗至中性, $65 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干后,按照固液比  $1 \text{ g} : 10 \text{ mL}$ ,浸入 30% 的 NaOH 溶液中浸泡 1 h,过滤后用去离子水洗至冲洗液为近中性, $65 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干保存备用。

**酸碱改性沸石:** 按照盐酸改性硅藻土改性方法处理后,将酸改性沸石按照固液比  $1 \text{ g} : 5 \text{ mL}$ ,浸泡于 10% 的氢氧化钠溶液中 2 h,过滤,再用去离子水洗至冲洗液为中性,在  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下烘干保存备用。

**二氧化锰改性硅藻土:** 按照固液比  $1 \text{ g} : 5 \text{ mL}$ ,将盐酸改性硅藻土浸入 30% 的 NaOH 溶液中,在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴中加热 2 h,去除上清液,用去离子水将沉淀物洗至中性。按照固液比  $1 \text{ g} : 5 \text{ mL}$ ,将上述硅藻土浸入  $2.5 \text{ mol/L}$   $\text{MnCl}_2$  溶液中(用  $0.1 \text{ mol/L}$  HCl 溶液调节 pH 值至  $1 \sim 2$ ,防止锰离子沉淀析出),室温下浸泡 12 h,去除上清液;最后加入体积为前述  $\text{MnCl}_2$  溶液 2 倍的  $5 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液,室温下浸泡 12 h,去除上清液,将沉淀物自然风干氧化,再用去离子水冲洗至冲洗液为中性,自然干燥备用。

**铁氧化物改性陶粒:** 去离子水清洗陶粒,去除其中杂质后,放入烘箱中于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下干燥 24 h 后,置于  $0.1 \text{ mol/L}$  HCl 溶液中浸泡 24 h;用  $0.001 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液浸泡洗涤陶粒,直至洗涤液

最终呈中性,再用去离子水清洗后置于烘箱中,于120℃干燥处理24h。取12~14g上述处理后的陶粒于100mL坩埚中,加入40mL的 $\text{FeCl}_3$ (2.5mol/L,30mL)和 $\text{NaOH}$ (7.5mol/L,10mL)混合液,搅拌均匀后,于电热板上加热蒸发脱水后,放入烘箱在120℃条件下持续烘干12h,冷却后放入马弗炉中,于600℃高温下灼烧3h,冷却后取出备用。

### 1.3 实验方法

准确称取0.2159g干燥的 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ ,放入烧杯中,加入适量去离子水,加热溶解,待冷却后用超纯水定容至1L,即得浓度为10mg/L的 $\text{Sb}(\text{V})$ 储备溶液。再取100mL上述 $\text{Sb}(\text{V})$ 储备溶液于1L溶液中定容,用0.1mol/L $\text{HCl}$ 和 $\text{NaOH}$ 调节pH值至 $7.5 \pm 0.5$ ,即得 $\text{Sb}(\text{V})$ 浓度为1000 $\mu\text{g/L}$ 的模拟溶液。

分别称取上述不同吸附剂材料1g,放入200mL锥形瓶中,加入50mL $\text{Sb}(\text{V})$ 模拟溶液(1000 $\mu\text{g/L}$ )。设置实验反应温度为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,初始溶液pH= $7.5 \pm 0.5$ 。于水平振荡器中(150r/min)振荡5h后,过滤(0.45 $\mu\text{m}$ 孔径醋酸纤维滤膜)于10mL离心管中,冷藏待测。每种吸附剂设计三份平行实验。

依据式(1)和(2)表征吸附材料5h吸附反应对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的吸附量和吸附去除率:

$$q = (C_0 - C_t) V / m \quad (1)$$

$$y = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \quad (2)$$

式中 $q$ 为吸附量( $\mu\text{g/g}$ ), $C_0$ 为吸附前 $\text{Sb}(\text{V})$ 浓度( $\mu\text{g/L}$ ), $V$ 为溶液体积(L), $C_t$ 为5h吸附反应后 $\text{Sb}(\text{V})$ 浓度( $\mu\text{g/L}$ ), $m$ 为加入吸附剂的质量(g), $y$

为吸附去除率(%)。

### 1.4 分析方法

样品测试: $\text{Sb}(\text{V})$ 的测定在SA-20型原子荧光光度计上完成。分别移取0、0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、5mL浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 的 $\text{Sb}$ 标准溶液至8个10mL容量瓶中,加入4mL浓盐酸、1mL抗坏血酸(50g/L)和1mL硫脲(50g/L),定容获得0、2、4、6、8、10、20、50 $\mu\text{g/L}$ 的系列 $\text{Sb}(\text{V})$ 浓度梯度。使用20g/L硼氢化钾和0.5%氢氧化钾溶液作还原剂,5%的盐酸作载流液;用AFS测定标准浓度荧光值获得标准工作曲线,计算 $\text{Sb}$ 浓度。

质量控制:测试过程中,每测试20个样品回测梯标准溶液、空白样和平行样,确定仪器运行稳定和测试数据的精确性与准确性,梯标准溶液 $\text{Sb}$ 的分析误差在95%置信水平上均控制在 $\pm 10\%$ 以内,平行样相对偏差小于5%,空白样低于检出限。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沸石与酸碱改性沸石对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的吸附效果比较

沸石与酸碱改性沸石对水中 $\text{Sb}(\text{V})$ 都有一定的吸附作用(图1)。吸附反应5h后,沸石 $\text{Sb}(\text{V})$ 的平均去除率为23%, $\text{Sb}(\text{V})$ 从处理前的1000 $\mu\text{g/L}$ 平均下降至770 $\mu\text{g/L}$ ,平均吸附量为11.5 $\mu\text{g/g}$ ;酸碱改性沸石对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的吸附效果相对较好, $\text{Sb}(\text{V})$ 平均浓度降低至645 $\mu\text{g/L}$ ,平均去除率升高至35.5%,平均吸附量为17.8 $\mu\text{g/g}$ 。沸石经酸碱改性后,可在两方面提高吸附性能。第一,无机酸能够溶解去除沸石孔道内杂质;同时无机酸中 $\text{H}^+$ 能够置换孔道中原有的半径相对大的 $\text{Ca}^{2+}$ 、

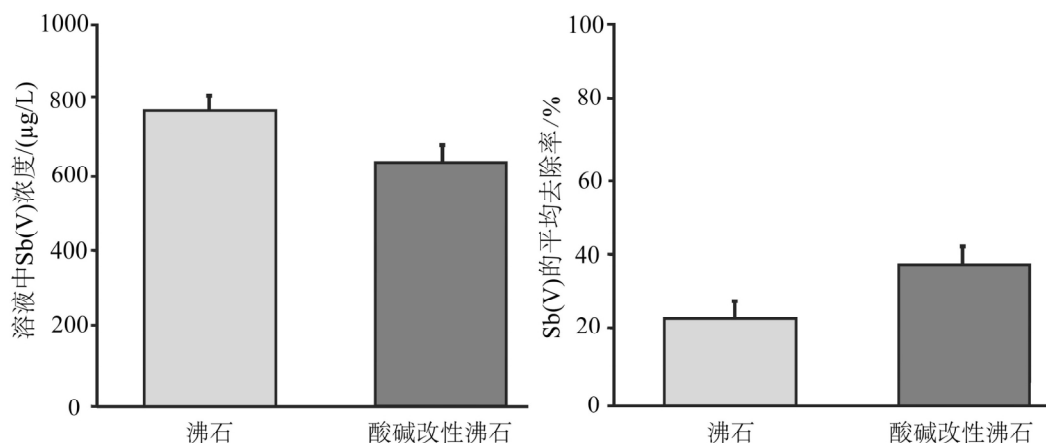


图1 沸石、酸碱改性沸石对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的吸附效果对比

Fig.1 Comparison of adsorption effect of  $\text{Sb}(\text{V})$  on zeolite and acid-alkali modified zeolite

Mg<sup>2+</sup>等阳离子。因此无机酸能够拓宽孔道的有效空间,提升比表面积<sup>[15]</sup>。第二,使用NaOH改性处理后,能够一定程度上脱除沸石骨架中的Si,降低沸石中的硅铝比,改变沸石性能(如提升沸石的比表面积),进一步增加吸附Sb(V)的点位<sup>[16]</sup>。简而言之,经酸碱处理后,沸石的比表面积增大,吸附点位增加,表面活性增大,吸附性增强,故而具有比天然沸石更大的吸附性能。

## 2.2 水葫芦与酸碱改性水葫芦对Sb(V)的吸附效果比较

水葫芦、酸碱改性水葫芦对Sb(V)的吸附效果差距较大(图2)。未改性处理的水葫芦对Sb(V)有一定的吸附效果,但去除率较低,仅为9.5%,平均吸附量为4.75 μg/g,5 h吸附反应后溶液中Sb(V)平均剩余浓度高达905 μg/L。酸碱改性处理后的水葫芦对Sb(V)的吸附性能显著提高,Sb(V)平均去除率达到93.2%,平均吸附量为46.6 μg/g,5 h吸附反应后溶液中Sb(V)平均剩余浓度仅为68.2 μg/L。水葫芦中含有大量的纤维素、木质素和半纤维素等组分,组织结构疏松,含有大量微孔,具有较大的比表面积,因此具有一定的吸附性能<sup>[17]</sup>。然而水葫芦表面含有大量的羧基、氨基和羟基等配位基团,致使水葫芦带负电荷<sup>[18-19]</sup>,从而限制了其吸附以阴离子形态存在的Sb(V)的能力。本实验表明,经过酸碱改性处理后的水葫芦对Sb(V)的吸附性能显著提高。其中主要作用机理可能是水葫芦经过酸碱改性处理后,进一步增加了比表面积和孔容量,利于发生物理吸附。但是目前对于水葫芦的吸附机理,特别是对Sb(V)等阴离子的吸附去除机理认识不清,有待后续深入研究。

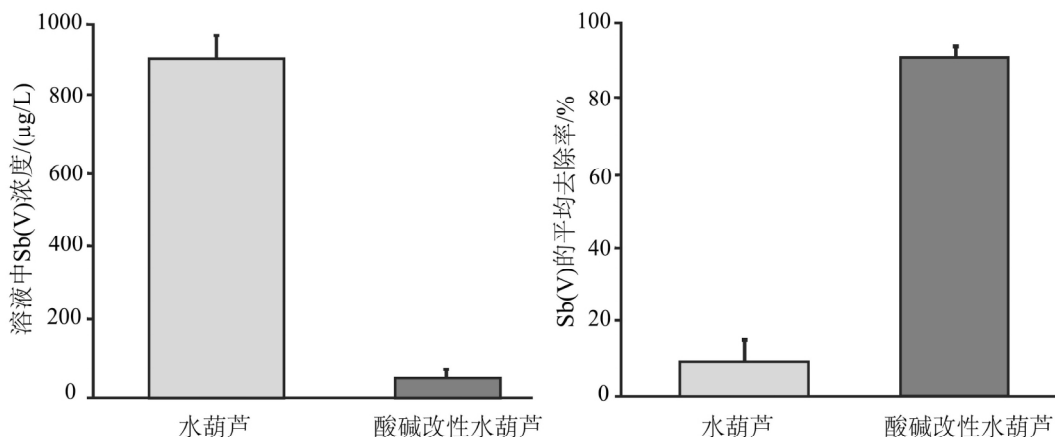


图2 水葫芦与酸碱改性水葫芦对Sb(V)的吸附效果对比图

Fig.2 Comparison of adsorption effect of Sb(V) on water hyacinth and acid-alkali modified water hyacinth

## 2.3 秸秆类吸附剂对Sb(V)的吸附效果的比较

本研究中采用的秸秆分为玉米秸秆和稻草秸秆,实验中又根据粒径不同分为粉末态(<40目)和颗粒态(约0.5 cm)秸秆。玉米秸秆和稻草秸秆对Sb(V)的吸附结果见图3。粉末态秸秆对水体中Sb(V)的吸附效率略优于颗粒态秸秆,且玉米秸秆对水体中Sb(V)的吸附效率略优于水稻秸秆;但总体而言,秸秆吸附剂对Sb(V)的吸附效率不高,均低于50%。其中,粉末态玉米秸秆和粉末态稻草秸秆对Sb(V)的平均吸附去除率分别为36.4%和23.4%,平均吸附量分别为18.2和11.7 μg/g,5 h吸附反应后溶液中Sb(V)平均剩余浓度为636和766 μg/L;而颗粒态玉米秸秆和颗粒态稻草秸秆对Sb(V)的平均吸附去除率分别为24.4%和13.5%,平均吸附量分别为12.2和6.76 μg/g,5 h吸附反应后溶液中Sb(V)平均剩余浓度为755.8和864.8 μg/L。

尽管玉米与稻草秸秆的组织成分和水葫芦相似,都是由大量的纤维素、半纤维素和木质素组成<sup>[20]</sup>,但是本研究中发现玉米秸秆和稻草秸秆对水体中Sb(V)的吸附去除能力高于水葫芦干粉末吸附剂。这可能是由于玉米与稻草秸秆相对于水葫芦具有更多的微孔,比表面积更大,该推论还有待进一步证实。另外,关于改性秸秆去除水体中Sb的研究鲜有报道,有待开展深入研究。

## 2.4 硅藻土、酸改性硅藻土、锰改性硅藻土对Sb(V)的吸附效果比较

硅藻土、酸改性硅藻土、锰改性硅藻土对Sb(V)的吸附效果差别较大(图4)。未经改性的原硅藻土对Sb(V)溶液的平均去除率仅为

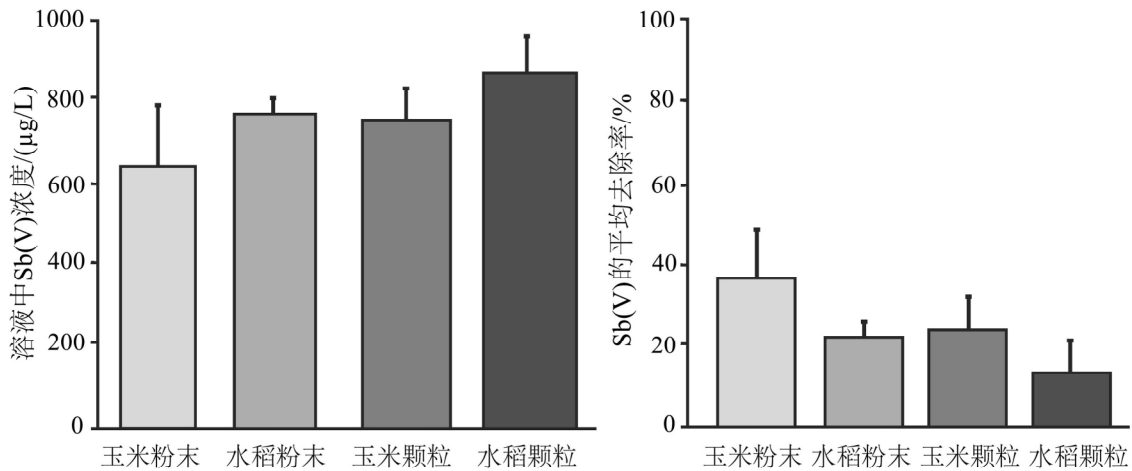


图3 秸秆类吸附剂对Sb(V)的吸附效果对比图

Fig.3 Comparison of adsorption effect of Sb(V) on straw adsorbents

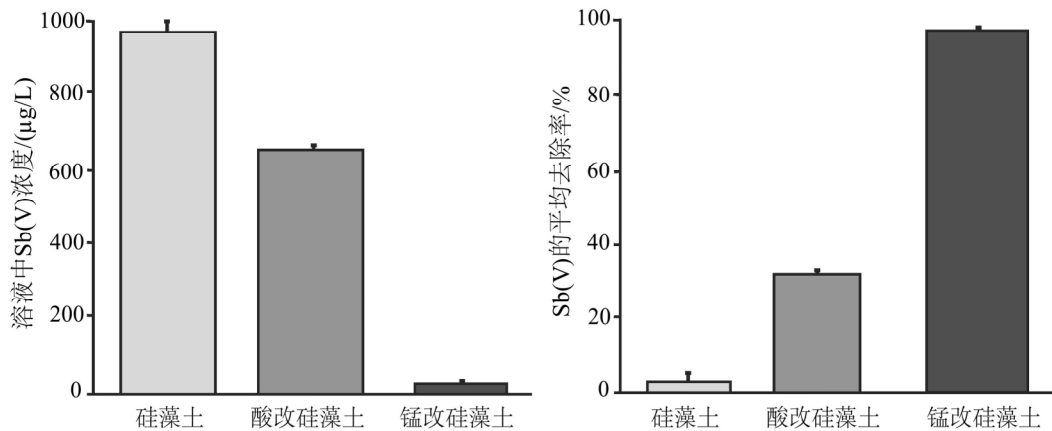


图4 硅藻土、酸改性硅藻土和锰改性硅藻土对Sb(V)的吸附效果

Fig.4 Comparison of adsorption effect of Sb(V) on diatomite, acid modified diatomite and manganese modified diatomite

2.5%, 平均吸附量仅为  $1.25 \mu\text{g/g}$ 。通过盐酸改性和二氧化锰改性后, 硅藻土对 Sb(V) 的吸附能力均有不同程度的提升, 盐酸改性硅藻土对 Sb(V) 的平均去除率达到 33%, 平均吸附量为  $16.5 \mu\text{g/g}$ ; 二氧化锰改性的硅藻土对 Sb(V) 平均去除率更是高达 97.5%, 平均吸附量为  $48.7 \mu\text{g/g}$ 。

酸改性硅藻土主要是通过强酸的蚀刻作用去除硅藻土颗粒表面的杂质, 提高硅藻土的纯度, 增大孔隙与比表面积, 提升硅藻土孔隙结构, 增加吸附点位, 提升吸附能力<sup>[21]</sup>。因此, 酸改硅藻土具有比原硅藻土更强的吸附 Sb(V) 的性能, 明显提高了吸附 Sb(V) 的容量。

锰改性方法主要是通过增加硅藻土表面正电荷, 利用静电吸附机制来提高吸附去除 Sb(V) 的性能。锰改性硅藻土表面会形成一层以 +4 价为主的

锰氧化物 ( $\text{MnO}_2$ )。在酸性条件下, 其水解使锰改性硅藻土表面带正电<sup>[22]</sup>, 提升了对以阴离子  $[\text{Sb}(\text{OH})_6^-]$  形态存在的 Sb(V) 的吸附去除能力。在本研究中, 溶液条件设定为  $\text{pH}=7.5$  左右, 但锰改性硅藻土仍然对 Sb(V) 表现出极强的吸附性能, 说明锰改性硅藻土在较宽的 pH 范围内, 均对 Sb(V) 有强吸附能力。然而, 使用锰改性方法处理硅藻土时, 需要注意该方法可能引发的次生环境污染问题, 因为锰改性处理过程中如未有效清洗去除其中过剩的 Mn, 会造成吸附材料中 Mn 的淋滤释放, 引发水体 Mn 污染。

## 2.5 煤灰、煤渣对 Sb(V) 的吸附效果的比较

煤灰、煤渣均表现出对 Sb(V) 较大的吸附能力 (图 5), 对 Sb(V) 的平均去除率分别为 86.8% 和 99.8%, 平均吸附量分别为  $43.4$  和  $49.9 \mu\text{g/g}$ , 5 h

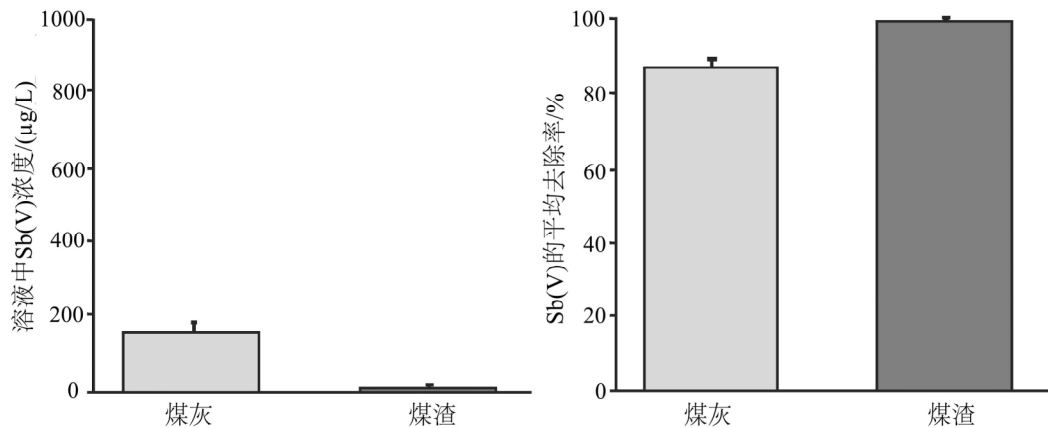


图5 煤灰和煤渣对 Sb( V) 的吸附效果对比图

Fig.5 Comparison of adsorption effect of Sb( V) on coal fly ash and coal cinder

吸附反应后溶液中 Sb( V) 平均剩余浓度分别为 132.4 和 2.0 μg/L。

当煤灰经过改性(如酸改性)处理后,煤灰对 Sb( V) 的吸附去除力显著提升。由于酸化后煤灰中的玻璃珠颗粒破碎成片状,比表面积明显增加,使用这种酸改性煤灰处理锑矿山废水( Sb 初始浓度为 28.611 mg/L),水体中 Sb 浓度显著降低,仅为 0.052 mg/L<sup>[23]</sup>。由于煤灰、煤渣中常富含各种毒害元素<sup>[24-25]</sup>,使用煤灰、煤渣作为吸附剂去除水体中 Sb 时,存在二次污染风险,实践中需要评估其中毒害元素的浸出毒性及环境毒害风险<sup>[26-27]</sup>。

## 2.6 陶粒、改性陶粒对 Sb( V) 的吸附效果的比较

陶粒和改性陶粒对 Sb( V) 的吸附效果差异较大(图 6)。陶粒对 Sb( V) 的平均吸附去除率为 10.9%,平均吸附量为 5.47 μg/g,5 h 吸附反应后溶液中 Sb( V) 平均剩余浓度为 890.6 μg/L;而改性陶粒的平均吸附效率高达 97.8%,平均吸附量为

48.9 μg/g,5 h 吸附反应后溶液中 Sb( V) 平均剩余浓度为 10.4 μg/L。这表明,通过铁氧化物改性处理后,陶粒对 Sb( V) 的吸附去除能力显著提升。

陶粒是一种在高温下烧结制成的具有孔隙发达、强度高、密度小的蜂窝状结构产品,陶粒的外观特征大部分呈圆形或椭圆形球体。这种结构使得陶粒具有较大的比表面积和较多的吸附位点,因而陶粒本身对水中 Sb( V) 有一定的吸附效果,但吸附能力有限。

本研究中改性陶粒用氢氧化铁胶体作为改性剂,并在高温下灼烧镀膜,最终改性剂在陶粒内外表层形成一层致密的铁氧化物膜。其吸附去除水体中 Sb( V) 的机理可能包括以下几个方面:(1)通过盐酸浸泡清洗和铁氧化物改性等处理后,陶粒表面会形成无数的微型颗粒堆积,并呈多孔状,增加了陶粒中的微孔和中孔,从而增加了陶粒的比表面积,增加了陶粒表面的活性中心,从而增大了吸附

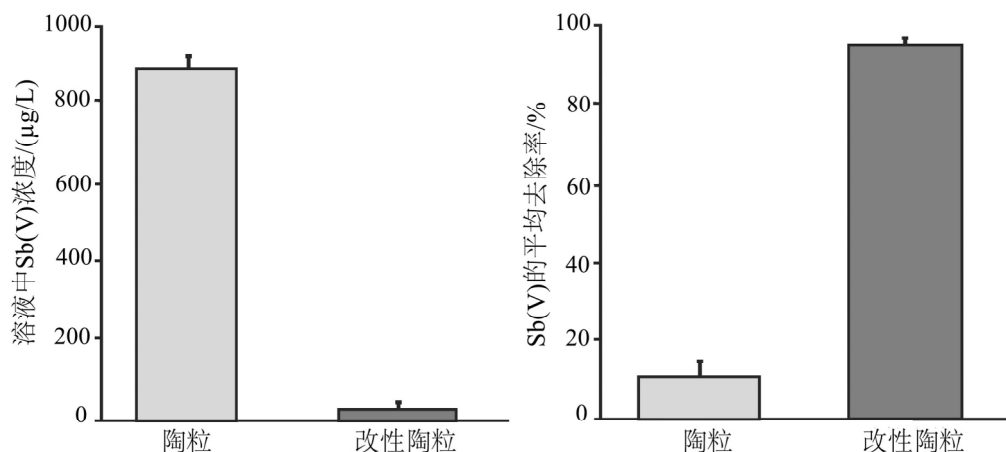


图6 陶粒、改性陶粒对 Sb( V) 的吸附效果对比图

Fig.6 Comparison of adsorption effect of Sb( V) on ceramsite and modified ceramsite

容量<sup>[28]</sup>。(2)提高了陶粒的等电点。利用负载氧化物膜后,陶粒带正电,与Sb(V)阴离子通过静电相互吸引原理去除。(3)与铁离子相结合的羟基与水体中Sb(V)阴离子发生交换反应去除水体中Sb(V)<sup>[29]</sup>。此外,已有的研究证实铁氧化物本身对锑有很好的吸附作用<sup>[12,30-32]</sup>。本研究证明铁氧化物改性陶粒具有处理Sb(V)污染水体的潜力。另外,陶粒本身颗粒粒径大,强度大,具有一定的抗机械磨损能力,在使用过程中相对于粉末型吸附剂,更易于从被处理水体中取出,避免了吸附剂滞留于水体中,产生二次释放的风险。因此,铁氧化物改性陶粒具有作为新型Sb(V)吸附剂的潜力,但其作用机理和应用前景还有待后续深入研究。

### 3 结 论

1) 沸石、硅藻土、煤灰、煤渣、水葫芦干粉、玉米秸秆和稻草秸秆等7种吸附材料对水中Sb(V)的吸附效果存在较大差异。其中煤渣和煤灰对Sb(V)的吸附量明显高于其他5种吸附材料,分别达

到49.9和43.4 μg/g;硅藻土对Sb(V)的吸附量最低,仅为1.25 μg/g。

2) 对原始吸附剂材料分别进行酸改性、酸碱联合改性、酸与锰氧化物联合改性和铁氧化物改性等处理后,改性材料相对于原始材料对Sb(V)的吸附能力都有明显提升;特别是陶粒经过铁氧化物改性处理后,对Sb(V)的吸附量从5.47 μg/g提升至48.9 μg/g。酸碱改性主要增大了吸附剂孔容与比表面积等物理特性,使吸附剂具有更多的吸附位点;锰、铁等金属氧化物改性还使得吸附剂的表面负载一层氧化物薄膜,增加了吸附剂表面正电荷,提升了静电吸附强度,提高了去除以阴离子形式存在的Sb(V)的去除效率。

3) 传统的吸附剂多为粉末型,一旦加入水体中,不易取出,在河道中累积,造成目标元素仍停留在河流中,存在次生风险,治标不治本;而本研究中改性处理的陶粒是大颗粒型吸附剂,更易从河流中清除,值得后续开展深入研究,评估其实际应用潜力和环境安全性。

### 参 考 文 献

- [1] 宁增平,肖唐付. 锑的表生地球化学行为与环境危害效应[J]. 地球与环境, 2007, 35(2): 176-182.
- [2] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the Environment: A Review Focused on Natural Waters I. Occurrence[J]. Earth-Science Reviews, 2002, 57(1-2): 125-176.
- [3] 宁增平,肖唐付,杨菲. 对锑矿区水体水环境锑污染及硫同位素示踪研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(2): 135-141.
- [4] Johnson C A, Moench H, Wersin P, et al. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges[J]. Journey of Environment Quality, 2005, 34(1): 248-254.
- [5] He M C, Wang X Q, Wu F C, et al. Antimony pollution in China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 421-422: 41-50.
- [6] Tian H Z, Zhao D, Cheng K, et al. Anthropogenic atmospheric emission of antimony and its spatial distribution characteristics in China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 3973-3980.
- [7] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92: 407-418.
- [8] 王晓卉,俞亭超,李聪,等. 高锰酸钾改性活性炭对水中Sb(III)的吸附[J]. 浙江大学学报, 2012, 46(11): 2018-2034.
- [9] 何晶晶. 改性活性炭去除原水中锑的研究[D]. 云南: 昆明理工大学, 2014.
- [10] 曾超. 改性多壁碳纳米管对水中Sb(III)的去除效能及机理研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2013.
- [11] 张道勇,潘响亮,穆桂金,等. 铝渣吸附去除水中锑的研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(10): 34-28.
- [12] 李双双. 铁改性海泡石(IMS)吸附除锑研究[D]. 湖南: 湖南湘潭大学, 2009.
- [13] 席建红,何孟常,林春野,等. Sb(V)在三种矿物表面的吸附[J]. 土壤通报, 2010, 41(1): 38-42.
- [14] Biswas B K, Inoue J, Kawakita H, et al. Effective Removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3): 721-728.
- [15] 江喆. 稀土改性沸石球对水质砷去除规律的研究[D]. 云南: 昆明理工大学, 2004.
- [16] 莫斌,李衡,肖筱瑜,等. 碱改性红辉沸石特征研究[A]. 中国有色金属学会第八届学术年会论文集[C]. 2010.
- [17] Al Rmalli S W, Harrington C F, Ayub M, et al. A biomaterial based approach for arsenic removal from water[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(4): 297-282.
- [18] 周晓勇,田亚运,张举斌. 水葫芦对水溶液中Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的吸附研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(2): 56-61.
- [19] Wang G X, Fuerstenau M C, Smith R W. Removal of metal ions by nonliving water hyacinth roots[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1999, 16(1): 41-47.
- [20] Prasad S, Singh Anoop, Joshi H C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, Industrial and urban residues[J]. Resources, Conservation

and Recycling, 2007, 50: 1-39.

- [21] 朱健. 应用硅藻土处理含重金属离子废水相关理论基础及关键技术研究[D]. 湖南: 中南林业科技大学, 2013.
- [22] 梁慧锋, 马子川, 刘占牛. 新生态二氧化锰的性质及 pH 值影响除砷效果的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4): 743-747.
- [23] 朱静, 吴丰昌. 改性粉煤灰在处理锑矿选矿废水中的应用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2): 361-367.
- [24] 龚勋. 典型西部粉煤灰中重金属元素淋滤特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- [25] 文湘润, 李建成. 煤灰渣利用中对人群所产生辐射影响的评价[J]. 四川环境, 1994, 13(4): 32-35.
- [26] 张刚. 粉煤灰在水、土壤中的环境效应与环境评价[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2016.
- [27] 曹良国, 马彦涛. 粉煤灰中元素浸出特性对水体的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2003, 01: 24-25.
- [28] 曲玉超. 改性火山渣陶粒去除废水中  $\text{Cu}^{2+}$  /  $\text{Ni}^{2+}$  离子的研究[D]. 吉林: 长春工业大学, 2012.
- [29] 陈义春. 陶瓷滤料表面改性及其预处理微污染水的试验研究[D]. 武汉, 武汉理工大学, 2007.
- [30] 韩露, 卢莎莎, 顾尚义. 氢氧化铁对五价锑的吸附作用研究[J]. 贵州大学学报, 2013, 30(4): 132-135.
- [31] 缪阳洋. 载纳米水合氧化铁吸附剂去除水中 Sb(V) 的比较研究[D]. 江苏: 南京大学, 2013.
- [32] 赵雪芹. 新型铁基铝基吸附剂去除水中锑性能及其机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2014.

## Removal Rate of Sb(V) from Water Using Various Adsorbents

HUANG Zhengyu<sup>1,2</sup>, NING Zengping<sup>1</sup>, XIAO Tangfu<sup>1,3</sup>, ZHAO Yanlong<sup>1,4</sup>,  
LIU Yizhang<sup>1</sup>, WU Shiliang<sup>4</sup>, LAN Xiaolong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Innovation Center and Key Laboratory of Waters Safety & Protection in the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 4. Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China)

**Abstract:** Fifteen groups of adsorption materials, including zeolite, acid and alkali modified zeolite, diatomite, acid modified diatomite, manganese modified diatomite, dry powder of water hyacinth, acid modified dry powder of water hyacinth, coal fly ash, coal cinder, rice straw powder (<40 mesh), rice straw particles (diameter=0.5 cm), corn straw powder (<40 mesh), corn straw particles (diameter=0.5 cm), ceramsite and iron oxide modified ceramsite were selected to investigate their adsorption capacities of Sb(V) from simulated Sb-contaminated water at the present study. Results show that the applied adsorption materials have significantly different removal rates for Sb(V), under the specific conditions of dosage of adsorbent (S/L) = 1 g/50 mL, initial solution pH = 7.5 ± 0.5, reaction temperature of 25 ± 2 °C, rotating speed of 150 rpm, initial concentration of Sb(V) of 1 000 μg/L, and adsorption time of 5 h. However, the adsorptive capacities for Sb(V) are significantly elevated, after the raw materials are chemically modified. For example, the Sb(V) adsorption capacities of manganese modified diatomite, acid modified dry powder of water hyacinth and iron oxide modified ceramsite reach 48.7, 46.6 and 48.9 μg/g, respectively. Particularly, this study figure out that iron oxide modified ceramsite is characterized by high adsorptive capacity for Sb(V) and easy recycle in water, which highlights application potential for Sb(V) cleanup in water, with advantages of high removal rate, easy recycle, and less secondary pollution risks.

**Key words:** Adsorption material; Sb(V); Chemical modification; Removal; Ceramsite