

零价铁去除水中锑(Sb)的研究

张道勇^{1,2}, 潘响亮^{1*}, 宋颖霞³, 董东林³

(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 550002;

2 中国科学院新疆生态与地理研究所, 乌鲁木齐 830011; 3 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 锑(Sb)是一种新兴的全球性污染物,在我国西南 Sb 矿区及周边地区 Sb 污染严重。本文研究了零价铁(ZVI)对 Sb 的去除效果,研究了 ZVI 投加量、Sb 的初始浓度、pH 值及阴离子等因素的影响。结果表明,ZVI 对 Sb 具有较好的去除效果。通过 ZVI 对 Sb 去除动力学拟合,Sb 的去除符合一级动力学方程;Sb 的去除效率在偏酸性条件下比较高,在 pH=5 时,去除率达到 68.98%;在 pH=7 时,Sb 的去除率仅有 23.36%;无机阴离子均在不同程度上影响 Sb 的去除,特别是 PO_4^{3-} 对 ZVI 去除 Sb 有明显的抑制作用。

关键词: 零价铁; Sb; pH; 阴离子; 动力学

中图分类号: X5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2009)03-0315-04

Sb 位于元素周期表中第 5 周期 VA 族,不是生物体必需的元素,对动物与人体具有慢性毒性及致癌性。Sb 及其化合物被美国环保局及欧盟列为优先控制污染物。在巴塞尔公约中 Sb 被列为越境迁移限定的危险废物^[1]。我国规定饮用水中的 Sb 不得超过 $5\mu\text{g/L}$ (生活饮用水卫生规范,卫生部,2001 年)。我国是世界上 Sb 储量最丰富的国家。近年来,由于大规模 Sb 矿开采、冶炼和加工,Sb 矿区附近的水、土壤中的 Sb 污染非常严重,部分 Sb 矿周围水中 Sb 含量高达 $24.02 \sim 42.03 \text{ g/L}$ ^[2]。进入地表环境中的 Sb 对人类健康构成了严重的威胁。Sb 在人体内可与巯基结合,抑制琥珀酸氧化酶等的活性,破坏细胞内离子平衡,使细胞内缺钾,引起体内代谢紊乱,导致多系统、多脏器损害^[3]。我国西南许多 Sb 矿区 Sb 的大规模污染和 Sb 对人体的毒性迫切要求对含 Sb 废水进行处理,并对地表环境的 Sb 污染进行控制和修复。

零价铁(ZVI)是近年来国际上受到较多关注的水污染修复方法之一。零价铁廉价易得,环境友好,可以通过吸附、还原、沉淀等机理去除水中多种重金

属^[4],对水中砷、铬、铀等金属的去除已有成功的应用实例。国内外有关零价铁对 Sb 去除的系统研究尚未见报道。本文采用零价铁粉研究了对水中 Sb 的去除效果及影响因素,希望为环境中 Sb 污染的治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

还原铁粉(ZVI)纯度为 99.9%,粒径为 300 目;酒石酸 Sb 钾、氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、氢氧化钠等实验所需试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

称取 0.5 g ZVI 加入盛放有 120 ml 50 mg/L 去氧 Sb 溶液(0.01 mol/L NaCl)的玻璃瓶中,立即密封,置于恒温(25°C)摇床 150 rpm 振荡 3 h 后,取上清液 2 ml,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,用原子吸收分光光度计(Varian, 6.0)测定溶液中 Sb 的浓度。实验过程中溶液的 pH 用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 调节。

收稿日期: 2009-01-21; 改回日期: 2009-05-07

基金项目: 国家高技术发展计划 863 课题(2006AA06Z339)、国家自然科学基金项目(40673070; 40872169)、中科院知识创新重要方向项目(kzcx2-yw-335)、中国科学院地球化学研究所前沿领域项目(03CJ1320001)、黔科合 J 字[2008] 2248 号

第一作者简介: 张道勇(1970—),女,副研究员,研究方向为水处理技术研究。E-mail: daoyongzhang@163.com

*通讯作者: 潘响亮。E-mail: xiangliangpan@163.com

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 结果与讨论

2.1 ZVI 投加量对 Sb 去除率和动力学的影响

研究了 Sb 初始浓度为 50 mg/L, 初始溶液 pH 为 4.9 时, ZVI 投加量对 ZVI 去除 Sb 的影响。由图 1 可以看出随着 ZVI 投加量越高, Sb 的去除率越高。例如, ZVI 投加量由 0.5 增加到 10.0 g, Sb 去除率增加(见图 1), 由 54.38% 增加到 87.23%。增加 ZVI 的量可增加 Sb 去除率的原因在于更多的 ZVI 粉末提供了更多可供反应的比表面积及吸附点。动力学研究表明, ZVI 去除 Sb 符合一级线性动力学方程($R^2=0.89\sim0.96$)。表 1 列出了不同的 ZVI 量下 ZVI 去除 Sb 的动力学常数。ZVI 去除 Sb 的速率常随 ZVI 的投加量而稳定上升。例如, ZVI 投加量从 0.5 g 增加到 10 g 时, ZVI 除 Sb 的速率常数从 0.064 上升到 0.097, 增加了近 1.5 倍。

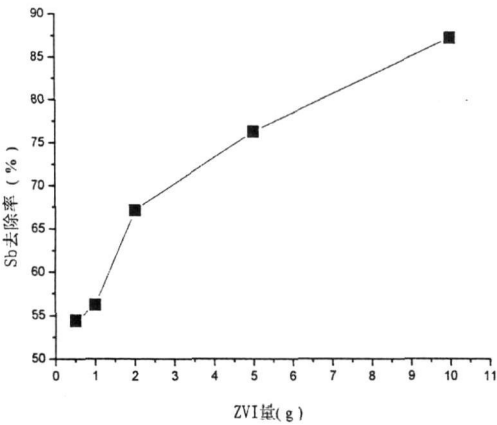


图 1 ZVI 量对去除 Sb 的影响

Fig. 1 Effect of the dosage of ZVI on Sb removal

表 1 零价铁去除 Sb 一级动力学速率常数(K)和相关系数(R^2)

Table 1 First-order kinetic rate constants (K) and relationship coefficients for removal of Sb by ZVI.

ZVI (g)	0.5	1	2	5	10
K	0.064	0.065	0.068	0.072	0.097
R ²	0.952	0.937	0.916	0.890	0.957

2.2 Sb 初始浓度的影响

在初始溶液 pH 为 7 的条件下, 考察了不同 Sb 初始浓度 5、10、25、50、100 mg/L 对 ZVI 去除 Sb 的影响。如图 2 所示, 水中 Sb 的去除率随 Sb 初始浓度的增加呈下降趋势, 初始浓度为 5 mg/L, Sb 的去除率达到 67.15%。水中 Sb 的初始浓度越高, 去除

率越低, Sb 初始浓度为 100 mg/L 时, 其去除率只有 22.45%。

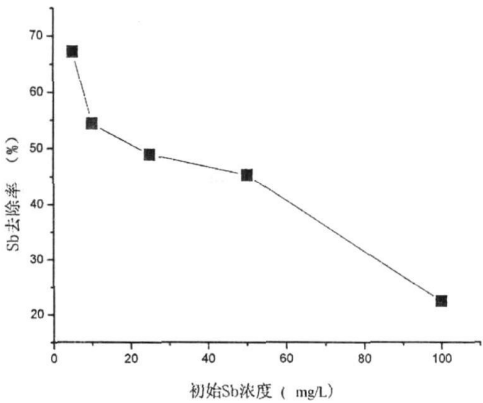


图 2 初始 Sb 浓度对零价铁去除 Sb 的影响

Fig. 2 Effect of initial Sb concentrations on Sb removal by ZVI

2.3 pH 值影响

在 Sb 初始浓度为 50 mg/L 时, 研究了 pH 值在 5—9 范围内对溶液初始 pH 对 ZVI 去除 Sb 的影响。如图 3 所示, 随溶液初始 pH 从 5 增加到 7, Sb 的去除效率显著降低; 在 pH=5 时, Sb 去除率最高, 达到 68.98%。当 pH 值从 7 增大到 9 时, Sb 去除率略有增加; 反应后的溶液 pH 值在 7~9(图 3)。酸性条件更利于 ZVI 去除 Sb 的可能原因包括: (1) 在较低 pH 下, Sb^{3+} 可能直接被还原为金属 Sb 去除。陈春宁等在研究 ZVI 去除饮用水中的砷得出由于 ZVI 腐蚀过程伴随水体氧化还原电位的不断降低, 缺氧条件下 As^{3+} 有可能被还原为 $As^{I, II}$ 。由于 Sb 与 As 的性质相似, 因此 Sb^{3+} 也有可能直接被 ZVI 的还原为零价金属^[9]。(2) 在偏酸性条件下, ZVI 极易腐蚀释放大量的 Fe^{2+} , Fe^{2+} 氧化形成水合氧化铁及其水解生成 $Fe(OH)_2^+$ 、 $Fe(OH)^{2+}$ 等络离子它们都有很强的絮凝性能^[4], 易和 Sb^{3+} 发生吸附、絮凝和沉淀。在碱性条件下, 随 pH 升高, Sb 的去除效率略有增加, 其原因在于 Sb 是两性金属, 在碱性条件下, 易发生沉淀, 形成难溶的 $Sb(OH)_3$, 这就是溶液 pH=8、9 时 Sb 去除率略有增大的原因。胡原^[6]等研究认为, 在 pH=9 条件下, 溶液中的 Sb^{3+} 沉淀效果最好。

2.4 阴离子的影响

根据锑矿山废水废水的主要水化学特征, 我们分别研究了 5、50、100 mg/L PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等阴离子对 ZVI 去除 Sb 的效果的影响。如图 4 所示,

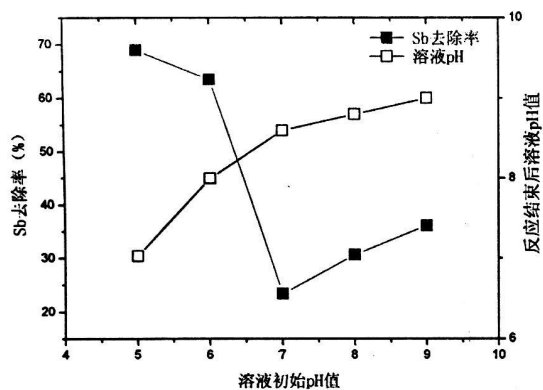


图3 溶液初始 pH 值对零价铁去除 Sb 的影响

Fig.3 Effect of initial solution pH on Sb removal by ZVI

PO_4^{3-} 显著影响 Sb 的去除, 随着其浓度的增加, Sb 的去除率明显下降, 去除率从 79.93% 降至 43.43%。 PO_4^{3-} 是三价离子, 具有较强离子竞争能力, 与 Sb^{3+} 竞争吸附电位, 随着浓度增大, 其竞争能力加强, 因此会显著影响 Sb 的去除^[7]。此外, PO_4^{3-} 与反应液中的 Fe^{2+} 可能生成难溶盐类, 从而降低了 Sb^{3+} 与 Fe^{2+} 发生沉淀反应的几率。M. Biterna^[8] 等研究表明 PO_4^{3-} 对 ZVI 去除砷也具有显著的抑制作用, 这与本研究结果具有一定的相似之处。 SO_4^{2-} 对 Sb 的去除有一定的抑制, 而 CO_3^{2-} 则具有促进 Sb 去除的作用。 CO_3^{2-} 对 ZVI 去除 Sb 有一定促进作用, 这是因为 CO_3^{2-} 来自 Na_2CO_3 , 溶液的 pH 值比较高, Sb^{3+} 易发生沉淀, 使得 Sb 的去除率有所增加。再者, 郑大中^[9] 等研究发现 Sb^{3+} 还能和 CO_3^{2-}

生成难溶的 $\text{Sb}_2(\text{CO}_3)_3$, 这也可能是 CO_3^{2-} 对 Sb 去除有促进作用的原因之一。

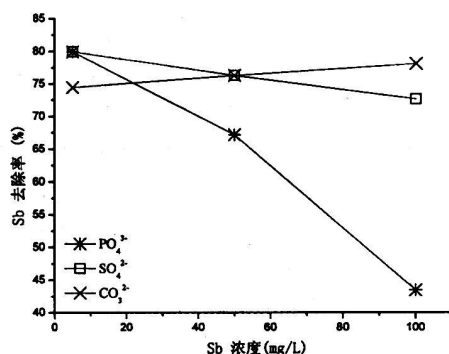


图4 阴离子对零价铁去除 Sb 的影响

Fig.4 Effect of anions on Sb removal by ZVI

3 结 论

研究结果表明, ZVI 对水中的 Sb 具有良好的去除效果, 其除 Sb 动力学符合一级线性动力学方程。ZVI 投加量, Sb 初始浓度, 溶液的 pH 值和存在的阴离子对 ZVI 去除 Sb 的效率均有不同程度的影响, 其中 pH 值和阴离子影响较大。在低 pH 条件下有利于 Sb 的去除。 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 的存在均抑制 ZVI 去除 Sb, 而 CO_3^{2-} 的存在则有利于 ZVI 去除 Sb。对于 ZVI 除 Sb 还需进一步研究其反应机制和反应产物, 从而为其实际应用奠定理论基础。

参 考 文 献

- [1] 宁增平, 肖唐付. Sb 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): 50—52
- [2] 客绍英, 石洪凌, 刘冬莲. Sb 的污染及其毒性效应和生物有效性[J]. 化学世界, 2005, (6): 382—383
- [3] 方克美, 杨大明, 常俊. 急性中毒治疗学[M]. 江苏: 江苏科学技术出版社, 2002: 28—30
- [4] 陈春宁, 石林, 熊正宁, 等. ZVI 对饮用水中砷的去除效率及影响因素. 安全与环境学报[J]. 2007, 7(4): 46—49
- [5] 陈郁, 全燮. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24—26
- [6] 胡原, 段柏润. Sb 的毒害作用及其排放标准研究[J]. 湖南人文科技学院学报, 2007, (6): 29—31
- [7] Kanel S R, Grenedie J M. Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material[J]. Environ. Sci. Technol. 2006, 40 (6): 2045—2050.
- [8] Biterna M, Arditoglou A, Tsikouras E, et al. Voutsas. Arsenate removal by zero valent iron; Batch and column tests [J]. Journal of Hazardous Materials. 2007, 149 (3): 548—552
- [9] 郑大中, 郑若锋. Sb 的成矿机理新探[J]. 资源环境与工程, 2006, 20(2): 103—109

Removal of Antimony from Water by Zero-valent Iron

ZHANG Dao-yong^{1,2}, SONG Ying-xia³, PAN Xiang-liang^{1,2}, DONG Dong-lin³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 3. Chinese University of Mining Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the effects of ZVI concentrations, the initial antimony concentrations, initial solution pH, and anions on antimony removal with zero-valent iron [ZVI]. It was demonstrated that antimony was removed rapidly from solution and the kinetics of antimony removal by ZVI follows the first-order equation. A linear relationship was observed, through batch testing, between the first-order rate constant (K) and the concentrations of ZVI. Under acidic condition, antimony removal by ZVI filings was faster. Greater than 68.98% of the antimony was removed at pH = 5, whereas, less than 68.98% of the antimony was removed at pH = 7. This study also investigated the efficiency of zero valent iron (ZVI) to remove antimony in the presence of low and high concentrations of various anions (phosphate, carbonate and sulphate). Phosphate, particularly at higher concentrations, would significantly inhibit antimony removal.

Key words: zero-valent iron; antimony; pH; anion; kinetics