



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113173631 B

(45) 授权公告日 2022.09.23

(21) 申请号 202110482963.X *C02F 101/20* (2006.01)
(22) 申请日 2021.04.30 (56) 对比文件
(65) 同一申请的已公布的文献号 CN 88100262 A, 1988.12.14
申请公布号 CN 113173631 A 审查员 杨琦
(43) 申请公布日 2021.07.27
(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城
西路99号
(72) 发明人 张国平 王庆云 马超 毛宽
刘世荣
(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100
专利代理师 刘艳
(51) Int. Cl.
C02F 1/58 (2006.01) 权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种促进硫化亚铁对污染水中Sb(III)去除的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种促进硫化亚铁对污染水中Sb(III)去除的方法,其特征在于:(1)厌氧状态下的含有Sb(III)污染的水,加入FeS固体,或者分别加入FeSO₄溶液和Na₂S溶液以形成新鲜的FeS沉淀,(2)加入可溶性磷酸盐,混匀,调节体系的pH值,用盐酸/氢氧化钠溶液调节体系为酸性或者中性,pH 5-7,体系作用时间为12-24 h,即可。

1. 一种促进硫化亚铁对污染水中Sb (III) 去除的方法, 其特征在于: (1) 厌氧状态下的含有Sb (III) 污染的水, 加入FeS固体, 或者分别加入FeSO₄溶液和Na₂S溶液以形成新鲜的FeS沉淀, (2) 加入可溶性磷酸盐, 加入磷酸盐后体系中初始PO₄³⁻浓度为95 mg/L以上, 混匀, 调节体系的pH值, 用盐酸或氢氧化钠溶液调节体系为酸性或者中性, pH 5-7, 体系作用时间为12-24 h, 即可。

2. 根据权利要求1所述的一种促进硫化亚铁对污染水中Sb (III) 去除的方法, 其特征在于: 所述的可溶性磷酸盐包含磷酸氢钾、磷酸氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、磷酸钠、磷酸钾和磷酸铵。

一种促进硫化亚铁对污染水中Sb(III)去除的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用可溶性磷酸盐促进硫化亚铁(FeS)对厌氧条件下污染水中Sb(III)去除的方法,属于水污染控制领域。

背景技术

[0002] 地表环境中锑污染的产生有许多途径。锑矿采矿、选冶产生严重的锑污染,煤燃烧也会释放锑,另外锑金属在塑料、合金、阻燃剂、汽车等行业得到广泛的应用,这些行业会排放锑污染,而且这些物品在使用过程中也会导致环境中的锑污染。锑是有毒有害元素,会对人的神经系统产生毒害,还会导致癌症,因而被列为优先控制污染物。目前,在矿山采矿区、锑金属冶炼区,土壤、地表水存在严重的锑污染。特别地,锑通过渗滤等方式进入地下水后,地下水是还原环境,锑会从氧化条件下常见的形式Sb(V)转化为Sb(III),而Sb(III)的毒性要比Sb(V)更强。因此,地下水中Sb(III)污染的治理是一项重要挑战。

[0003] 马基诺矿(FeS)是地表还原环境中重要的铁矿物。自然界的海洋沉积物、湖泊沉积物处于厌氧环境,还有地下水也处于厌氧环境,在这些环境中铁的主要矿物是还原态的铁矿物,主要有马基诺矿(FeS)、黄铁矿(FeS_2),还有少量胶黄铁矿(Fe_3S_4)。这些矿物与地表氧化环境中的铁矿物的关系是,地表的针铁矿、赤铁矿等随地表水流冲刷进入沉积物中后被还原,其中FeS是氧化态铁矿物还原后最先形成的亚稳态矿物,颗粒小、比表面积大,对重金属吸附强,是沉积物中重金属的重要载体。如,在锑矿山或者锑冶炼厂附近受污染的湖泊沉积物中,与FeS结合的锑可以占很大比例,因此在还原环境中FeS是影响锑行为的重要物质。

[0004] 因为以上特点,在重金属污染处理领域FeS可以用来去除水中的重金属污染。在地下水污染治理中常用的可渗透反应墙技术中,就可以利用FeS来吸附地下水中的重金属。近些年的研究表明,FeS可以用来在厌氧条件下去除水中的Sb(III)污染,方式是FeS作为固相来吸附/沉淀Sb(III),具体如下。

[0005] 首先,FeS去除锑的方式包括吸附,除了静电吸附外,Sb(III)还可以通过FeS表面的Fe端和S端吸附在FeS颗粒上,形式分别为 $\equiv\text{Fe}-\text{OAs}(\text{OH})_2$ 和 $\equiv\text{S}_2-\text{As}(\text{OH})$ 。其次,FeS去除Sb(III)的方式还包括形成 Sb_2S_3 沉淀。因为FeS具有一定的溶解度,溶解度随着pH降低而增加,因而FeS-水体系中存在一定量的溶解态Fe(II)和S(-II)(包含 H_2S , HS^- , S^{2-} 三种形式)。当Sb(III)浓度高时,S(-II)会和Sb(III)形成 Sb_2S_3 沉淀。

[0006] Li et al. (2021) (Li, D., Zhang, G., Wang, Q., Liu, S., Ma, C., Chen, J., Liu, F. Interaction of aqueous antimony(III) with synthetic ferrous sulfide. Appl. Geochem. 2021, 128: 104957.)在运用该方法去除水中Sb(III)污染时,发现对Sb(III)的去除与体系的pH密切相关。体系的pH越低,Sb(III)的去除率越高。在实验中发现,在一定的初始体系(初始条件:FeS - 44 mg/L, Sb(III) - 20 mg/L,作用时间:24 h)中,当pH为7时FeS对Sb(III)的去除率为55%,当pH为5.5时去除率为67.5%。可见该方法存在一定的弊端,就是对Sb(III)的去除率并不是很高,有着很大的提升空间。随着环境保护的要求越来越高,迫切需要研究新方法来提高对Sb(III)的去除效率。因此本发明提出,可

以利用可溶性磷酸盐来促进厌氧条件下FeS对Sb(III)的去除,提高Sb(III)的去除率。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:一种利用可溶性磷酸盐促进FeS对污染水中Sb(III)去除的方法。在利用FeS去除污染水中有害物质Sb(III)的体系中,可溶性磷酸盐的加入可以促进 Sb_2S_3 沉淀的生成、有效提高Sb(III)的去除率。污染水中的Sb(III)去除后进入体系的固体中,与FeS固体共存,与处理后的水分离后可以按照固体废弃物的方法处置。

[0008] 本发明的技术方案:一种促进硫化亚铁对污染水中Sb(III)去除的方法,添加磷酸盐。

[0009] 一种促进硫化亚铁对污染水中Sb(III)去除的方法,(1)厌氧状态下的含有Sb(III)污染的水,加入FeS固体,或者分别加入 $FeSO_4$ 溶液和 Na_2S 溶液以形成新鲜的FeS沉淀,(2)加入可溶性磷酸盐,混匀,调节体系的pH值,用盐酸/氢氧化钠溶液调节体系为酸性或者中性,pH 5-7,体系作用时间为12-24 h,即可。

[0010] 所述的磷酸盐为可溶性磷酸盐,为磷酸氢钾、磷酸氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵之一或一种以上混合。

[0011] 所述的磷酸盐的浓度为95 mg/L(以 PO_4^{3-} 计)以上。

[0012] 本发明的有益效果:

[0013] (1)用FeS对Sb(III)进行吸附/沉淀是去除污染水中Sb(III)污染的一种方法,加入可溶性磷酸盐可以提高FeS对水中Sb(III)的去除率。

[0014] (2)本发明的一个特点是,加入磷酸盐使 PO_4^{3-} 达到一定浓度后才会促进 Sb_2S_3 沉淀的生成,对Sb(III)的去除起促进作用。另一个特点是,效果随pH的降低而增强。在碱性条件下对Sb(III)的去除没有促进,而在中性时促进效果明显,酸性条件下促进效果更明显。

具体实施方式

[0015] 实施例:用酒石酸锑钾配置成含Sb(III)的污染水,用氮气调节为厌氧条件。往该污染水中加入一定量的FeS颗粒(或者按量分别加入 $FeSO_4$ 溶液和 Na_2S 溶液以形成FeS沉淀),于是形成含有一定初始浓度的Sb(III)和固体FeS的体系。加入可溶性磷酸盐(如磷酸氢钠,磷酸氢钾,磷酸二氢钠,磷酸二氢钾,磷酸钠,磷酸钾,磷酸铵),混匀,并设置不加入磷酸盐和加入不同浓度磷酸盐的实验进行对比,用HCl/NaOH调节体系的pH。

[0016] 实验体系的条件为,Sb(III)初始浓度为20 mg/L,固体FeS初始浓度为44 mg/L,加入磷酸盐后体系中初始 PO_4^{3-} 浓度分别为0, 9.5, 19, 95, 475 mg/L,体系pH分别为7和5.5,体系的作用时间为12-24 h。具体处理结果如:

[0017] 实施例一,将处理体系调为pH=7。当加入 PO_4^{3-} 分别为0, 9.5, 19, 95, 475 mg/L时,测得溶液中残余Sb(III)分别为9.0, 9.0, 9.0, 6.5, 2.3 mg/L,对应的Sb(III)去除率分别为55%, 55%, 55%, 67.5%, 88.5%。可见, PO_4^{3-} 含量为9.5, 19 mg/L时,对Sb(III)去除没有促进作用;当 PO_4^{3-} 达到95 mg/L及时,Sb(III)去除明显增高;特别是 PO_4^{3-} 达到475 mg/L时,Sb(III)去除率达到88.5%。

[0018] 实施例二,将处理体系调为pH=5.5。当加入 PO_4^{3-} 分别为0, 9.5, 19, 95, 475 mg/L时,测得溶液中残余Sb(III)分别为6.5, 6.5, 6.5, 3.2, 0.1 mg/L,对应的Sb(III)去除

率分别为67.5%，67.5%，67.5%，84%，99.5%。也可见， PO_4^{3-} 含量为9.5，19 mg/L时，对Sb (III) 去除没有促进作用；当达到95 mg/L及时，Sb (III) 去除明显增高；特别是 PO_4^{3-} 达到475 mg/L时，Sb (III) 去除率达到99.5%。

[0019] 具体的，促进Sb (III) 去除的具体效果：在该体系中，当 PO_4^{3-} 达到95 mg/L或以上，就会对Sb (III) 去除产生明显的促进作用。如：

[0020] pH=7.0时，未加 PO_4^{3-} 时Sb (III) 的去除率为51%，添加 PO_4^{3-} 为95 mg/L时，Sb (III) 的去除率升至70%。添加 PO_4^{3-} 为475 mg/L时，Sb (III) 的去除率升至90%。

[0021] pH=5.5时，未加 PO_4^{3-} 时Sb (III) 的去除率为67.5%，添加 PO_4^{3-} 为95 mg/L时Sb (III) 的去除率升至84%，添加 PO_4^{3-} 为475 mg/L时Sb (III) 的去除率升至99.5%。