

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.017

Fenton法对水中Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除研究

韩子恒^{1,2}, 白仁碧^{1,2}, 贾祥苓^{1,2}, 朱甜¹, 杨晶晶^{1,2}

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 苏州科技大学 分离净化材料与技术研发中心, 江苏 苏州 215009)

摘要: 以浓度为5 mg/L的Sb(Ⅲ)和Sb(V)模拟废水作为处理对象,考察了不同时间、pH、H₂O₂和Fe²⁺投量下Fe²⁺/H₂O₂对水中锑的去除效果,对比了Fenton法和三价铁混凝法的除锑效果,结合X射线光电子能谱技术(XPS)探讨Fenton法对水中锑的去除机理。结果表明,Sb(Ⅲ)和Sb(V)的最佳去除条件相同:pH为4.0、Fe²⁺投量为5.6 mg/L、H₂O₂与Fe²⁺的物质的量之比(H₂O₂:Fe²⁺)为2:1、反应时间为40 min,在该条件下,Fe²⁺/H₂O₂体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率分别为75.8%和68.9%。当H₂O₂:Fe²⁺在2:1~8:1范围内时,体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率基本保持不变;当Fe²⁺浓度超过5.6 mg/L时,体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率增幅较小,但是剩余铁浓度急剧升高。在pH为3.0~5.0范围内Fe²⁺/H₂O₂体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率较高,但随着pH的升高,二者去除率均显著降低,且Sb(Ⅲ)去除率受pH影响更明显。Fenton法对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率在pH为3.0~5.0范围内均优于三价铁混凝法。XPS分析显示,Sb(Ⅲ)与絮体之间的结合力高于Sb(V),这与Fenton体系对两种形态锑的去除作用有关。Fenton法对Sb(Ⅲ)的去除是氧化产生的Fe³⁺与Sb(Ⅲ)共沉淀、新生态铁对Sb(Ⅲ)的吸附以及对氧化产生的Sb(V)的吸附三者综合作用;对Sb(V)的去除则主要是新生态铁对Sb(V)的吸附作用。

关键词: Fenton试剂; Sb(Ⅲ); Sb(V); 三价铁混凝

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0109-07

Fenton Process for Removal of Sb(Ⅲ) and Sb(V) from Wastewater

HAN Zi-heng^{1,2}, BAI Ren-bi^{1,2}, JIA Xiang-ling^{1,2}, ZHU Tian¹, YANG Jing-jing^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Center for Separation and Purification Materials & Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: The effects of Fe²⁺/H₂O₂ system under different reaction time, pH and concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ on Sb(Ⅲ) and Sb(V) removal (concentration of 5 mg/L for both) from simulated wastewater were investigated, the antimony removal efficiency of Fenton and ferric coagulation was compared, and the mechanism of antimony removal from wastewater by Fenton process was explored by XPS. The optimal parameters for Sb(Ⅲ) and Sb(V) removal were identical: pH of 4.0, Fe²⁺ concentration of 5.6 mg/L, H₂O₂ to Fe²⁺ ratio of 2:1 and reaction time of 40 min. Under these conditions, the removal rates of Sb(Ⅲ) and Sb(V) by Fe²⁺/H₂O₂ system were 75.8% and 68.9%, respectively. When the ratio of H₂O₂ to Fe²⁺ was in the range from 2:1 to 8:1, the removal rates of Sb(Ⅲ) and Sb(V) were basically unchanged. When the

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51708380)

通信作者: 杨晶晶 E-mail: yjjnancy@163.com

concentration of Fe^{2+} exceeded 5.6 mg/L, the removal rates of Sb(III) and Sb(V) increased little, but the residual iron concentration increased sharply. When the pH was in the range from 3.0 to 5.0, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ had high removal rates for Sb(III) and Sb(V) . However, with the increase of pH, the removal rates of both Sb(III) and Sb(V) decreased significantly, and the removal rate of Sb(III) was more significantly affected by pH. Fenton process showed better removal performance on both Sb(III) and Sb(V) compared with ferric coagulation when pH was in the range of 3.0–5.0. The XPS results indicated that the combination between Sb(III) and flocs was stronger than Sb(V) and flocs, which was related to the removal of the two forms of antimony by Fenton system. The removal of Sb(III) by Fenton process was the comprehensive effect consisting of co-precipitation between Sb(III) and Fe^{3+} generated by oxidation, adsorption of Sb(III) and Sb(V) as its oxidation product by newly formed iron oxide. The removal of Sb(V) was mainly due to the adsorption by newly formed iron oxide.

Key words: Fenton reagent; Sb(III) ; Sb(V) ; ferric coagulation

锑(Sb)是对人体健康有毒害的元素,且 Sb(III) 的毒性是 Sb(V) 的10倍^[1]。因此,锑被世界卫生组织列为优先控制污染物,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定饮用水中的锑浓度不得超过5 $\mu\text{g/L}$ 。同时,涉锑行业也对锑排放具有较高要求,如纺织染整行业规定排放水中的锑浓度不得超过100 $\mu\text{g/L}$ 。目前对于水中锑的去除技术研究主要集中在吸附^[2-3]、混凝/絮凝^[4-5]、电化学技术^[6-7]、膜技术^[8]等。受处理成本以及水质条件影响,混凝是实际应用最多的一种技术^[4],新生态铁的混凝效果通常更优^[9]。然而,与其他混凝过程相似,水中有机物的存在会影响混凝除锑效果^[10]。

传统Fenton技术去除有机物的最佳pH在3.0左右^[11],提高pH或 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的配比,将减缓或中断铁循环,产生的 Fe^{3+} 则会与水中的氢氧根络合形成水合氧化铁,其尺寸小、比表面积大,对水中重金属具有良好的吸附性能。利用这一特性,很多研究采用Fenton技术处理重金属废水,尤其是存在大量有机物的重金属废水^[12-14],因此认为采用Fenton技术除锑可缓解水中有机物对混凝除锑的影响。笔者研究了Fenton试剂对水中 Sb(III) 和 Sb(V) 的去除效果,以及反应时间、初始pH、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 投加量对锑去除率的影响,同时还对比了Fenton试剂与三价铁混凝的除锑效能,并结合X射线光电子能谱技术(XPS)探讨了除锑机理。

1 材料和方法

1.1 实验试剂

实验中所用焦锑酸钾、酒石酸锑钾、盐酸、氢氧

化钠、氢氧化钾、抗坏血酸、硫酸亚铁、过氧化氢、硼氢化钾、硫脲均为分析纯试剂,分析过程中所用盐酸为优级纯。

1.2 实验方法

以焦锑酸钾和酒石酸锑钾为原料分别制备浓度为1 g/L的 Sb(V) 和 Sb(III) 储备液,现用现配。实验中,使用上述储备液稀释至5 mg/L加入具塞锥形瓶中。使用0.01 mol/L的氢氧化钠和0.1 mol/L的盐酸溶液调节水样pH。

向配制好的原水中投加一定量的 FeSO_4 溶液,之后投加一定量的 H_2O_2 溶液开始反应,摇床转速为180 r/min。其中 FeSO_4 溶液现用现配。在 (25 ± 0.5) °C恒温水浴中振荡40 min后,取上清液使用0.45 μm 醋酸纤维酯滤膜过滤,之后进行相关指标的测定。所有实验均设置平行实验。

1.3 分析项目与方法

总铁浓度采用络合显色的方法测定,显色剂为邻菲罗啉,还原剂为盐酸羟胺溶液,缓冲溶液为乙酸-乙酸铵溶液,检测波长为510 nm。锑浓度采用原子荧光光度计测定,检出限为0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对锑的去除效果

在 Fe^{2+} 投量为5.6 mg/L、 H_2O_2 投量为6.8 mg/L、 Sb(III) 和 Sb(V) 的初始浓度均为5 mg/L、初始pH为4.0的条件下,考察 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对水中锑的去除效果,结果如图1所示。可以看出,随着时间的延长, Sb(III) 和 Sb(V) 的去除率均逐渐增加,并在30~40 min达到最大,但两者随时间的变化规律显著不

同。Sb(III)去除率在反应5 min内迅速升至45.0%左右,随后其去除率曲线呈现下凹型,最后Sb(III)去除率继续升高进入相对稳定阶段,反应40 min后达到75.8%。Sb(V)去除率在前5 min内与Sb(III)去除率的变化相似,但是在随后的反应时间内仍持续缓慢上升,直至进入平台期,反应40 min后达到68.9%。

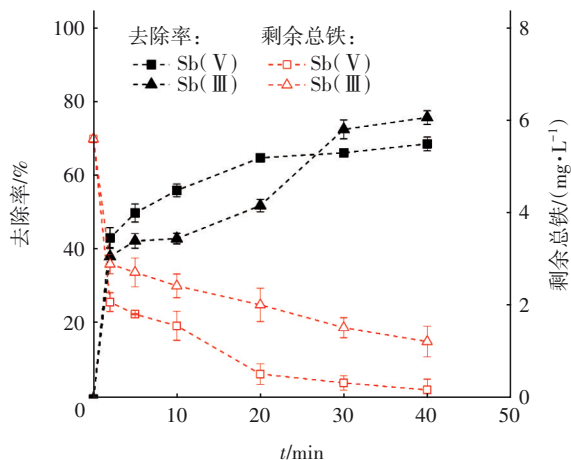


图1 不同反应时间下 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(III)和Sb(V)的去除效果

Fig.1 Removal effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system on Sb(III) and Sb(V) at different reaction times

两种形态的锑去除曲线的变化规律与它们和芬顿试剂中铁的反应相关。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(III)的去除主要受三方面因素影响:① H_2O_2 与 Fe(II) 反应产生的 Fe(III) 部分与Sb(III)反应形成共沉淀,导致反应初期Sb(III)的快速去除;②溶液中以及共沉淀中的Sb(III)可能会被芬顿反应过程产生的羟基自由基氧化成Sb(V)而释放至水中;③产生的铁絮体对Sb(III)和氧化生成的Sb(V)存在吸附作用^[15]。三者共同作用导致Sb(III)的去除曲线呈现下凹型。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(V)的去除途径主要是氧化生成的 Fe(III) 水解产物铁絮体的吸附作用。

检测发现,在去除Sb(III)和Sb(V)的两个体系中,溶解性总铁浓度均持续降低,而且在Sb(III)去除过程中溶解性总铁与Sb(III)的下凹型去除曲线无显著关联;反应40 min后,两个体系中剩余总铁浓度分别为1.24、0.20 mg/L。计算铁消耗量和锑去除量的计量关系,发现总铁与Sb(III)的物质的量之比约为3.05,总铁与Sb(V)的物质的量之比约为3.48,去除Sb(III)需要的铁更少,推测是因为铁锑共沉淀以及铁絮体对Sb(III)的去除更高效。

2.2 pH的影响

pH不仅会影响Fenton反应速率,也会影响铁的水解,进而可能会对锑的去除产生影响。因此,在 Fe^{2+} 投量为5.6 mg/L、 H_2O_2 投量为6.8 mg/L、Sb(III)和Sb(V)的初始浓度均为5 mg/L的条件下,考察了不同初始pH对 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除水中锑的影响,结果如图2所示。当pH在3.0~5.0范围内时, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(III)和Sb(V)的去除率均在67.0%以上,且Sb(III)去除率均高于Sb(V)去除率,其中,当pH为4.0时Sb(III)和Sb(V)的去除率达到最大,分别为75.8%和68.9%。当pH在5.0~8.0范围内时,系统对二者的去除率均逐渐降低,而且对Sb(III)的去除率降低更为明显。当 $\text{pH}>8.0$ 时,系统对Sb(III)和Sb(V)的去除率趋于一致。

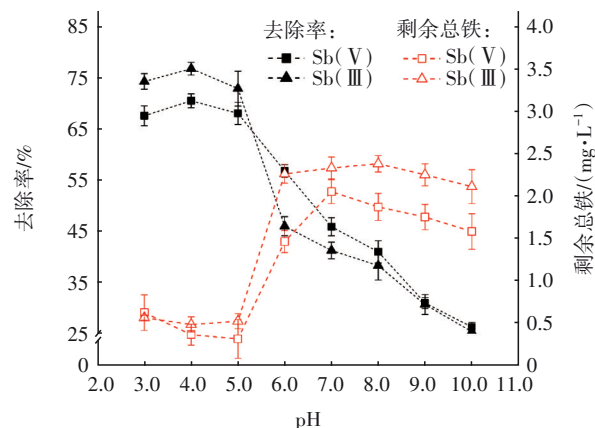


图2 不同pH下 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(III)和Sb(V)的去除效果

Fig.2 Removal effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system on Sb(III) and Sb(V) at different pH

当pH在3.0~5.0范围内时,溶液中的铁盐水解产生 Fe(OH)^{2+} 、 Fe(OH)_2^+ 以及吸附活性强的新生态铁活性絮体^[16]。这些絮体在搅拌过程中可以吸附带负电的Sb(V),导致胶体的电中和以及双电层的压缩^[4]。胶体脱稳后形成较大的絮状物,进而从水中沉淀分离,达到了除锑的目的。当溶液pH进一步升高时,呈正电的铁形态减少,阴离子铁形态如 Fe(OH)_4^- 增加^[17],显著削弱了静电作用对Sb(V)的去除效果。

另外,当pH在3.0~5.0内时,系统对Sb(III)的去除还有铁锑共沉淀的贡献。当溶液pH继续增大时,溶液中 Fe^{2+} 水解产生 Fe(OH)_2 沉淀,阻碍了链式反应的进行,进而也阻碍了新生态铁的形成以及Sb(III)和 Fe^{3+} 的结合,导致对Sb(III)去除率的影响

比对Sb(V)去除率的影响更大^[4]。

2.3 H₂O₂投量的影响

在Fe²⁺投量为5.6 mg/L、Sb(Ⅲ)和Sb(V)的初始浓度均为5 mg/L、初始pH为4.0的条件下,考察不同H₂O₂投量下Fe²⁺/H₂O₂对水中锑的去除情况,结果如图3所示,其中H₂O₂的投量以H₂O₂与Fe²⁺的物质的量之比(H₂O₂:Fe²⁺)表征。当无H₂O₂时,单独Fe²⁺对水中的Sb(Ⅲ)和Sb(V)几乎无去除效果,水中剩余总铁接近100%。即在pH为4.0的条件下,Fe²⁺的水解产物对Sb(Ⅲ)和Sb(V)均无去除作用,Fe²⁺与Sb(Ⅲ)和Sb(V)也均无共沉淀发生。随着H₂O₂:Fe²⁺的增加,锑去除率显著提高。当H₂O₂:Fe²⁺约为2:1时,Fe²⁺/H₂O₂体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率分别在75%和70%左右。当H₂O₂:Fe²⁺在2:1~8:1范围内时,体系对两种锑的去除率处于平台期,继续提高H₂O₂:Fe²⁺,体系对两种锑的去除率呈现缓慢下降趋势。与此同时,剩余总铁浓度随着H₂O₂投量的增加而逐渐降低。当H₂O₂投量超过最佳值时,剩余总铁浓度几乎降至0。这可能是由于水中的Fe²⁺/Fe³⁺在反应时间内将H₂O₂催化分解完成,而自身水解产生胶体,也可能是与锑结合的铁失去催化活性且不易再回到溶液中。当H₂O₂投量超过最佳值时,Sb(V)的去除受到的影响更显著,说明Sb(V)和Sb(Ⅲ)与胶体的结合方式存在差异,需要进一步研究分析。

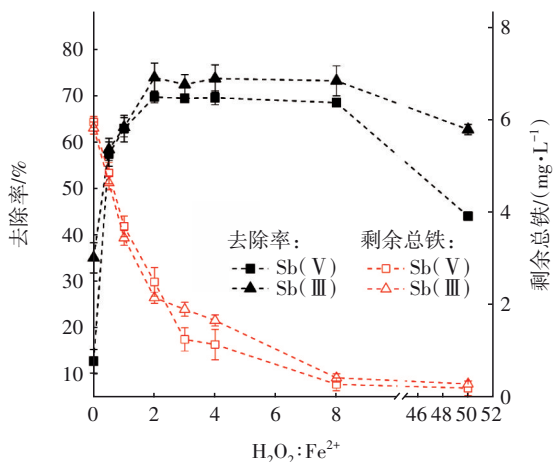


图3 不同H₂O₂投量下Fe²⁺/H₂O₂体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除效果

Fig.3 Removal effect of Fe²⁺/H₂O₂ on Sb(Ⅲ) and Sb(V) at different H₂O₂ dosages

2.4 Fe²⁺投量的影响

在H₂O₂:Fe²⁺为2:1、Sb(Ⅲ)和Sb(V)的初始浓

度均为5 mg/L、初始pH为4.0的条件下,不同Fe²⁺投量下Fe²⁺/H₂O₂体系对Sb(Ⅲ)或Sb(V)的去除率及水中剩余总铁浓度的变化如图4所示。可以看出,随着Fe²⁺投量逐渐增加,Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率均逐渐增大,当Fe²⁺投量为5.6 mg/L时,Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率分别达到75.1%和71.5%,剩余总铁浓度分别为0.345、0.208 mg/L。继续增加Fe²⁺投量,Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除率增幅均较小,而剩余总铁浓度逐渐增大。这是因为尽管H₂O₂:Fe²⁺约为2:1,但剩余Fe²⁺浓度随着Fe²⁺投量的增加而增大,同时反应40 min后水中能透过0.45 μm滤膜的新生态铁胶体也增多。因此,采用Fenton法去除Sb(Ⅲ)和Sb(V)时,Fe²⁺的最佳投量为5.6 mg/L。

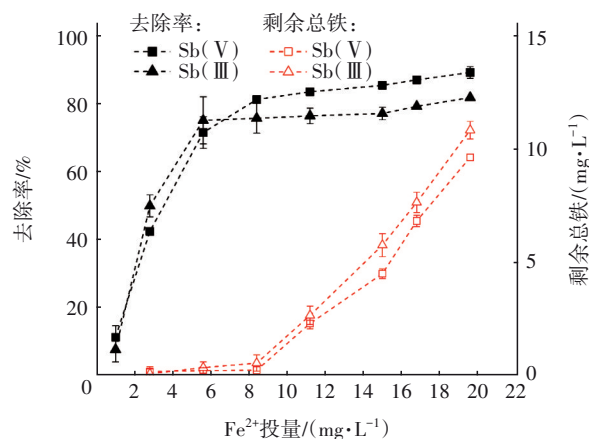


图4 不同Fe²⁺投量下Fe²⁺/H₂O₂体系对Sb(Ⅲ)和Sb(V)的去除效果

Fig.4 Removal effect of Fe²⁺/H₂O₂ on Sb(Ⅲ) and Sb(V) at different Fe²⁺ dosages

2.5 Fenton法与三价铁混凝法除锑的对比

考虑到本研究中锑主要通过铁络合沉淀反应得到去除,故在pH为3.0~10.0范围内对比了Fenton法与三价铁混凝法的除锑效果,控制Fe²⁺或Fe³⁺投加量为5.6 mg/L、H₂O₂:Fe²⁺为2:1、Sb(Ⅲ)和Sb(V)的初始浓度均为5 mg/L,结果如图5所示。在pH为3.0~6.0范围内,Fenton法与三价铁混凝法对Sb(V)的去除效果均相对稳定,去除率分别为70.5%和60.5%。当6.0<pH<9.0时,二者对Sb(V)的去除率呈下降趋势,但Fenton法对Sb(V)的去除率仍比三价铁混凝法要高。当pH≥9.0时,三价铁混凝法对Sb(V)的去除率比Fenton法高约5%。在pH<9.0的条件下,Fenton法对Sb(V)的去除率始终更高的原因可能是,Fe²⁺与H₂O₂反应生成的Fe³⁺水解

形成活性更高的新生态铁。而当pH过高时,水中 Fe^{2+} 发生水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,不利于产生新生态铁。Fenton法与三价铁混凝法均在 $\text{pH}>6.0$ 条件下出现对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的去除率逐渐下降的情况,这是因为新生态铁的等电点通常在 $\text{pH}=6.0\sim 7.0$ ^[18],提高pH后不利于带负电的 $\text{Sb}(\text{V})$ 向新生态铁表面迁移。

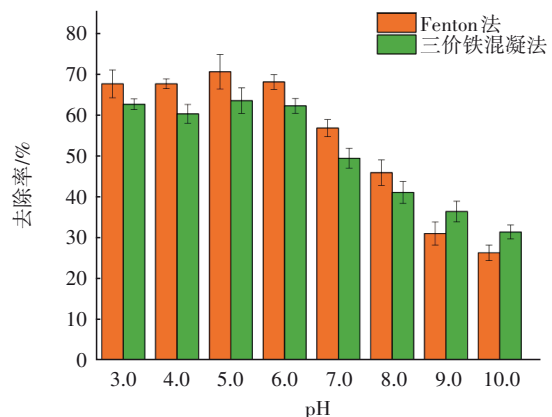
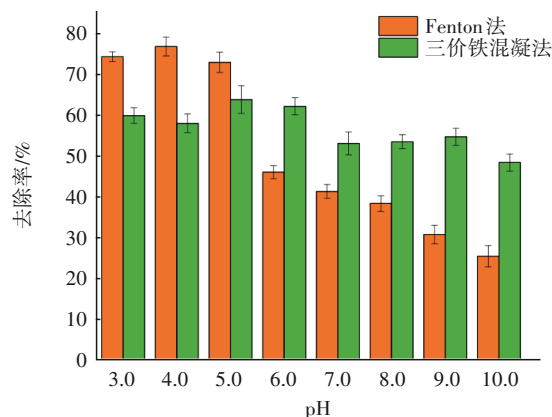
a. 对 $\text{Sb}(\text{V})$ 的去除率b. 对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除率

图5 Fenton法与三价铁混凝法的除锑效果对比

Fig.5 Comparison of antimony removal between Fenton process and ferric coagulation process

在pH为3.0~5.0范围内,Fenton法和三价铁混凝法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除表现出与 $\text{Sb}(\text{V})$ 相似的规律。二者对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除效果均比较稳定,只是Fenton法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除率在pH为3.0、4.0和5.0条件下分别比三价铁混凝法高14.5%、18.9%和9.1%。在所考察的pH范围内,三价铁混凝法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除率变化较小,而Fenton法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除率在 $\text{pH}\geq 6.0$ 条件下开始逐渐下降,呈现出三价铁混凝法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除率高于Fenton法的情况。

Fenton法去除 $\text{Sb}(\text{III})$ 的3种作用:①氧化产生的 Fe^{3+} 与 $\text{Sb}(\text{III})$ 发生共沉淀;② Fe^{3+} 水解生成的铁氧

化物对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的吸附去除;③新生态铁对氧化产生的 $\text{Sb}(\text{V})$ 的吸附去除。改变溶液pH会影响新生态铁的产生速率、 $\text{Sb}(\text{V})$ 的生成速率以及铁锑共沉淀的速率。三者综合作用使Fenton法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除率呈现出随着pH的升高先保持稳定后下降的趋势。三价铁混凝法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除则主要是铁锑共沉淀和铁的水解产物对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的吸附作用。溶液中的 $\text{Sb}(\text{III})$ 在pH为3.0时约有10%以 $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ 形式存在,在其余考察pH条件下均以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的形式存在,因此三价铁混凝法对 $\text{Sb}(\text{III})$ 的去除效果受pH的影响相对较小。

2.6 Fenton法与三价铁混凝法除锑的XPS分析

对Fenton法与三价铁混凝法除锑过程中产生的絮体进行XPS分析,结果如图6所示。可以看出,两种方法产生絮体的Fe 2p峰出现的位置无显著区别。相较于标准的 Fe_2O_3 能谱,峰位置向结合能大的方向偏移,这可能是因为Fe与Sb的结合中,使Fe上的孤对电子向Sb的方向偏移,导致Fe上的电子密度降低,相应的Fe元素原子核对核外电子的束缚能力加强,进而结合能得到提高。

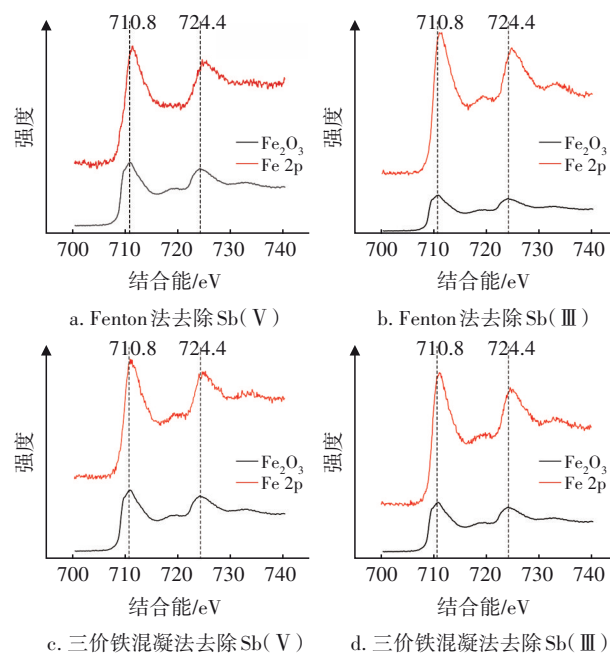


图6 Fenton法与三价铁混凝法除锑所产生絮体的Fe 2p能谱图

Fig.6 Fe 2p energy spectra of flocs produced by Fenton process and ferric coagulation process for antimony removal

图7为Fenton法与三价铁混凝法除锑过程中所

产生絮体的Sb 3d能谱图。可以看出,在Sb(Ⅲ)和Sb(V)去除后的絮体中均出现Sb 3d_{5/2}和Sb 3d_{3/2}峰。由于结合能相似,Sb的氧化态无法区分。因为文献中没有相关的结合能参考,所以在铁氧化物表面吸附的Sb(Ⅲ)和Sb(V)也无法区分。然而Sb 3d_{5/2}和Sb 3d_{3/2}的结合能峰表示,Sb(Ⅲ)和Sb(V)都是被化学吸附在絮体表面^[2]。同一种去除体系,絮体中Sb的峰强度在去除Sb(Ⅲ)时比去除Sb(V)时要强,说明Sb(Ⅲ)与絮体之间的结合亲和力高于Sb(V),这验证了二者与铁氧化物结合形式不同的推测。

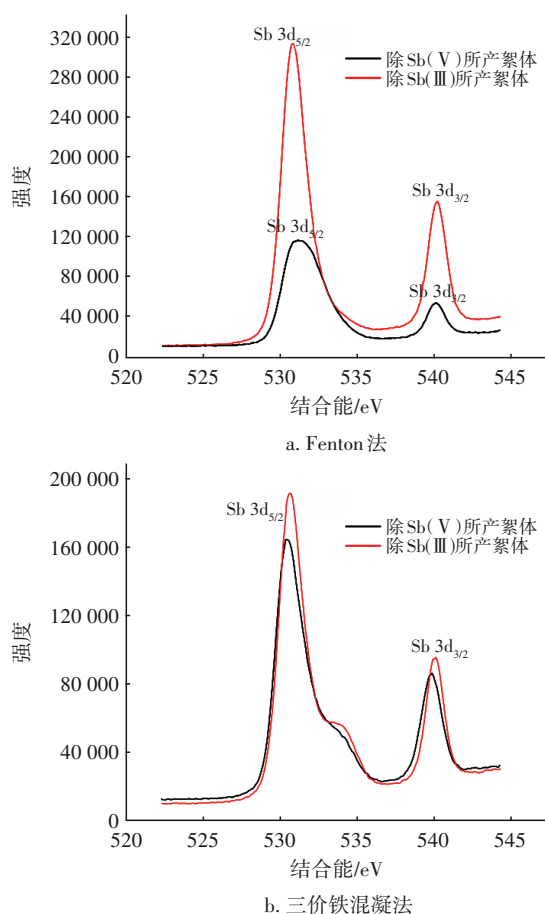


图7 Fenton法与三价铁混凝法除锑所产生絮体的Sb 3d能谱图

Fig.7 Sb 3d energy spectra of flocs produced by Fenton process and ferric coagulation process for antimony removal

3 结论

① $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系去除水中Sb(Ⅲ)和Sb(V)的最佳条件相似,即pH为4.0、 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 为2:1,当Sb(Ⅲ)和Sb(V)初始浓度为5 mg/L时, Fe^{2+} 的最佳投量为5.6 mg/L。

② 在最佳条件下, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(Ⅲ)的去除曲线中段呈现下凹状,而对Sb(V)的去除在反应初期快速上升,随后缓慢增加直至进入平台期。

③ 在pH为5.0~10.0范围内, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对Sb(Ⅲ)的去除率受pH的影响比Sb(V)更大,表明 Fe^{3+} 与Sb(Ⅲ)的共沉淀对Sb(Ⅲ)的去除贡献较大;pH升高后, Fe^{2+} 水解不利于芬顿反应的进行,减少了 Fe^{3+} 的生成,进而影响 Fe^{3+} 与Sb(Ⅲ)的共沉淀。

④ 采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系去除Sb(Ⅲ)和Sb(V)时,当 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 超过8:1后,溶液中几乎无剩余溶解态铁,这一现象值得后续进一步研究。

⑤ 水中锑的价态是选择混凝体系的关键因素,尤其是在常见的pH范围内(6.5~8.5)。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在pH为3.0~5.0范围内对Sb(V)和Sb(Ⅲ)的去除率均优于三价铁混凝法,而在pH为6.0~10.0范围对Sb(Ⅲ)的去除率不及三价铁混凝法。

参考文献:

- [1] LI J Y, ZHENG B H, HE Y Z, *et al.* Antimony contamination, consequences and removal techniques: a review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156: 125-134.
- [2] ZHANG C, JIANG H Y, DENG Y M, *et al.* Adsorption performance of antimony by modified iron powder [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(54): 31645-31653.
- [3] PINTOR A M A, VIEIRA B R C, BOAVENTURA R A R, *et al.* Removal of antimony from water by iron-coated cork granulates [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 116020.
- [4] CHENG K, WANG H T, LI J, *et al.* An effective method to remove antimony in water by using iron-based coagulants [J]. *Water*, 2020. DOI: 10.3390/w12010066.
- [5] 高源, 贺维鹏, 施周, 等. 聚硫酸铁强化混凝除锑(V)作用机制探讨[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3346-3351.
GAO Yuan, HE Weipeng, SHI Zhou, *et al.* Discussion on action mechanisms of antimony(V) removal by enhanced coagulation with polymeric ferric sulphate [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(11): 3346-3351 (in Chinese).
- [6] SONG P P, SONG Q Q, YANG Z H, *et al.* Numerical simulation and exploration of electrocoagulation process for arsenic and antimony removal: electric field, flow

- field, and mass transfer studies [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 228: 336–345.
- [7] CAO D, GUO T, ZHAO X. Treatment of Sb(V) and Co(Ⅱ) containing wastewater by electrocoagulation and enhanced Sb(V) removal with Co(Ⅱ) presence[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115649.
- [8] MA B W, WANG X, LIU R P, *et al.* Enhanced antimony(V) removal using synergistic effects of Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane with sludge discharge evaluation[J]. Water Research, 2017, 121: 171–177.
- [9] 刘华倩. 新生态铁原位混凝与重力膜滤组合工艺去除三价砷研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2019.
- LIU Huaqian. Study on Arsenite Removal by In-situ Formed Fe(Ⅲ) Coagulation and Gravity Membrane Filtration Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019 (in Chinese).
- [10] 邹骏华. 印染废水为主的污水处理厂锑污染特征及吸附处理工艺研究[D]. 杭州:浙江大学, 2017.
- ZOU Junhua. Study on Sb Pollution Characteristics and Adsorption Process in Dyeing Wastewater Treatment Plant [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017 (in Chinese).
- [11] APLIN R, WAITE T D. Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes [J]. Water Science & Technology, 2015, 42 (5/6): 345–354.
- [12] LI H S, ZHANG H G, LONG J Y, *et al.* Combined Fenton process and sulfide precipitation for removal of heavy metals from industrial wastewater: bench and pilot scale studies focusing on in-depth thallium removal [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(4): 23–34.
- [13] XIE X D, HU Y A, CHENG H F. Rapid degradation of *p*-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process [J]. Water Research, 2016, 89: 59–67.
- [14] QIN J H, LI Y J, FENG M L, *et al.* Fenton reagent reduces the level of arsenic in paddy rice grain [J]. Geoderma, 2017, 307: 73–80.
- [15] 刘爽, 华春芳. 铁盐对饮用水中不同价态锑的去除[J]. 净水技术, 2018, 37(s1): 76–81.
- LIU Shuang, HUA Chunfang. Different valence state of antimony removal in drinking water using ferric salts [J]. Water Purification Technology, 2018, 37 (s1): 76–81 (in Chinese).
- [16] DU X, QU F S, LIANG H, *et al.* Removal of antimony(Ⅲ) from polluted surface water using a hybrid coagulation–flocculation–ultrafiltration (CF–UF) process [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 293–301.
- [17] KANG M, KAMEI T, MAGARA Y. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal [J]. Water Research, 2003, 37 (17): 4171–4179.
- [18] 杨雪, 张景成, 关小红. 新生态铁的混凝作用探索[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1221–1226.
- YANG Xue, ZHANG Jingcheng, GUAN Xiaohong. Exploration of newly-formed ferric as the coagulant [J]. Environmental Science, 2012, 33 (4): 1221–1226 (in Chinese).

作者简介:韩子恒(1996–),男,山东济宁人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制与治理。

E-mail:1260113432@qq.com

收稿日期:2021-03-26

修回日期:2021-05-11

(编辑:刘贵春)