

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2020.078

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



吸附法去除水中锑的研究进展综述

徐清华,樊鹏,董红钰,关小红

(同济大学环境科学与工程学院,上海 200092)

摘要:近年来,水中重金属锑的污染问题日益受到关注,关于水中锑去除方法的研究逐年增多。吸附技术由于其高效、经济、易操作等特点,被认为是最有希望广泛应用于实际水处理的方法之一。根据吸附剂的种类,综述了活性炭、活性氧化铝、硅酸盐矿物、铁的(氢)氧化物及新型复合材料等常见吸附剂去除水中锑的研究进展,阐述了不同吸附剂去除锑的机理,并按照吸附剂的种类比较了不同吸附剂去除锑的吸附容量及各自优缺点。针对目前吸附法去除水中锑的研究现状及需求,进行了展望,以期为废水中锑的去除提供参考。

关键词:锑;吸附;吸附剂;吸附机理;去除容量

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**R **文章编号:**2096-6717(2020)06-0143-10

A review of the adsorptive removal of antimony from water by various adsorbents

Xu Qinghua, Fan Peng, Dong Hongyu, Guan Xiaohong

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: In recent years, antimony pollution in water has drawn more and more attention. Studies on the antimony removal have been increasing year by year. Due to its high efficiency, economy, and ease of operation, adsorption technology is considered to be one of the most promising and practical water treatment methods. In this review, we summarized the application of various adsorbents, such as activated carbon, activated alumina, silicate minerals, iron (hydr) oxide and composite materials, for antimony removal. The main removal mechanism of antimony on these adsorbents of these adsorbents were introduced. Furthermore, the reaction conditions and corresponding maximum capacity of antimony removal in the literature were compared. Combining previous studies in this field, the future research needs were put forward. This study aims to provide a theoretical reference for the treatment of antimony pollution.

Keywords: antimony; adsorption; adsorbent; adsorption mechanism; removal capacity

收稿日期:2020-05-19

基金项目:国家自然科学基金(21777117);中国博士后科学基金(2019M661618)

作者简介:徐清华(1996-),男,主要从事环境工程研究,E-mail:1832795@tongji.edu.cn.

关小红(通信作者),女,教授,博士生导师,E-mail:guanxh@tongji.edu.cn.

Received:2020-05-19

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 21777117); China Postdoctoral Science Foundation (No. 2019M661618)

Author brief: Xu Qinghua (1996-), main research interest: environment engineering, E-mail:1832795@tongji.edu.cn.

Guan Xiaohong (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: guanxh@tongji.edu.cn.

金属锑(Sb)被广泛应用于工业生产中,如阻燃剂、电池、半导体、染料、遮光剂、脱色剂、塑料等的生产,常见的三价锑化合物酒石酸锑钾是常用的驱虫剂。锑的产量非常高,每年全世界锑产量基本维持在 1.60×10^5 t 左右^[1-3]。报道表明,中国是锑产量最大的国家,占全世界锑总产量的 88%^[4]。巨大的产量和广泛的应用造成水体中锑污染日益严重^[5],在世界最大锑矿所在地——中国湖南锡矿山,检测到矿区排水沟的锑浓度达到 4.6~29.4 mg/L,自然水体中的锑浓度也高达 7.3~163.0 $\mu\text{g/L}$ ^[5-6]。

1 锑污染及其去除方法

锑是元素周期表第 5 周期 VA 族元素,同族元素砷(As)的生物毒性和环境化学行为已得到深入研究,而关于锑的研究则相对较少。锑的化合物可与细胞中的巯基结合而降低酶活性,并对生物体造成毒害^[7]。因此,作为一种有毒且具有致癌风险的重金属,世界卫生组织规定饮用水中锑的限值为 5 $\mu\text{g/L}$,美国、欧盟和中国对饮用水中锑最大浓度的规定限值分别为 6、5、5 $\mu\text{g/L}$ 。

锑以无机锑或有机锑的形式存在,其中,无机锑的毒性大于有机锑^[8-9]。在自然水环境中,又以无机锑更为常见,且其价态通常为 +3 价(Sb(III))和 +5 (Sb(V))价。Sb(V)在强酸性条件下的存在形式为 SbO_2^+ ,而其他条件下基本以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 和 SbO_3^- 的形式存在。游离态的 Sb^{3+} 离子只在极端酸性条件下存在,弱酸性条件 Sb(III)的稳定形式为 $\text{Sb}(\text{OH})^{2+}$ 、 SbO^+ 和 $\text{Sb}_2(\text{OH})_2^{4+}$,中性或碱性条件下锑的稳定形式为 $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ 和 SbO_2^- 。当水体中 Sb(III)含量相对较高时,Sb(III)绝大多数以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的形式存在^[10]。另外,Sb(III)和含氧有机配位体,如酒石酸、草酸、乳酸和酚类^[11-14]等有很强的络合能力。与这类有机物的络合会导致 Sb(III)在水体中的溶解度和迁移性大大提升,进而增加了锑污染的风险。

文献中报道的去除水中锑的方法主要有:吸附法、混凝沉淀法^[15-16]、离子交换法^[17]、化学沉淀法^[18]、膜滤法^[19]、萃取法^[20]、电化学法^[21]和微生物法^[22]。考虑到方法的普适性、规模性应用和去除成本,吸附法是一种去除废水中锑较为有效和经济的方法^[23]。尽管目前关于锑的吸附法去除已有大量

的研究,但是却鲜有较为详细的比较和总结。笔者对吸附法去除水中锑的研究进行总结,比较各种吸附剂的优缺点和适用条件,指出目前水体除锑研究存在的主要问题,为除锑方法的发展提供参考。

2 吸附除锑技术的研究现状

由于不同吸附剂在比表面积、孔结构及官能团等影响吸附效率的参数上存在较大差异,因此,吸附剂的选择是吸附去除水中锑的核心。当前,活性炭和活性氧化铝是工业上较为常用的吸附剂,在含重金属的工业废水净化工艺中应用较多。另一方面,硅酸盐矿物和铁的(氢)氧化物作为自然界中含量较高的多孔矿物质,这些材料来源广泛、价格低廉,对水中的污染物有很好的的吸附效果,在锑的吸附处理中也受到了广泛关注。此外,为克服单一吸附剂的弊端,越来越多的研究开始开发适用性广、吸附性能更好的新型复合材料。根据吸附剂的特点,笔者分别从活性炭和活性氧化铝、硅酸盐矿物、铁的(氢)氧化物和新型复合材料 4 个方面来总结吸附除锑技术的研究现状。

2.1 活性炭和活性氧化铝

活性炭和活性氧化铝具有比表面积大、孔隙多、吸附速率快且吸附容量大等优点。Navarro 等^[24]研究了活性炭对铜电解液中锑的吸附性能,并提出了活性炭的吸附机制:金属在含有杂质的水中以阴离子络合物的形式存在,络合的阴离子和活性炭有很高的亲和力,活性炭表面的羟基基团与金属络合物发生置换反应,吸附重金属。Zou 等^[25]提出水中普遍存在的阴离子(硝酸根、硫酸根和氯离子)对活性炭吸附锑并无影响。Dou 等^[26]比较了 6 种不同的活性氧化铝对锑的吸附性能,发现介孔氧化铝的吸附性能最好,最大吸附容量是 118.3 mg/g。研究还发现,活性氧化铝在吸附锑的过程中,会伴随着氧化铝形态的转化, AlO_5 和 AlO_6 的比例减少, AlO_4 的比例升高。

工业废水中一般会共存有多种重金属,因此,研究复杂体系中活性氧化铝对锑的去除情况十分重要。Bullough 等^[27]探究了活性氧化铝对 Sb(III)和 As(III)共存体系的吸附情况,发现 As(III)会使吸附体系的 pH 值升高,并促进活性氧化铝对 Sb(III)去除。学者们^[24-28]利用活性炭和活性氧化铝吸附除

锑,都得到了较高的吸附容量(见表 1)。但是材料本身合成及其改性的成本较高,脱附再生也较为困难。所以,目前利用活性炭或活性氧化铝吸附除锑并没有得到规模化的应用。

表 1 不同类型吸附剂对锑的最大去除容量和相应反应条件的总结

Table 1 Summary of the maximum removal capacity of various types of adsorbent towards antimony and the corresponding reaction conditions

吸附剂	锑的类型	反应条件或变量							最大去除容量/ (mg · g ⁻¹)	参考 文献	
		初始浓度/ (mg · L ⁻¹)	投量/ (g · L ⁻¹)	初始 pH	是否 有缓冲	背景离子	温度/°C	转速/rpm			反应 时间/h
活性炭	Sb _{tot}	440	3.3-33.3	未提及	否	21.2 g/L As 45.6 g/L Cu	35-55	190	30	92.0	[24]
活性氧化铝	Sb(V)	5.0~74.9	1	4.3	是	160 g/L H ₂ SO ₄ 无	20	未提及	6	9.0	[62]
介孔氧化铝	Sb(V)	2~37	0.3	5.0	是	无	25	160	24	118.3	
AlOOH	Sb(V)	6~30	0.3	5.0	是	无	25	160	36	28.29	[26]
商业氧化铝	Sb(V)	6~30	0.3	5.0	是	无	25	160	36	42.07	
钠蒙脱石	Sb(III)-acetate	1218~6088	50	未提及	否	乙二醇溶液	120	未提及	4	99.7	[30]
膨润土	Sb(III)-tartrate	0.05~4	25	6.0	否	0.02	5~40	未提及	24	0.56	[31]
	Sb(V)					MCa(NO ₃) ₂				0.5	
高岭石	Sb(V)	0.05~3	25	6.0	否	0.02 M Ca(NO ₃) ₂	5~40	未提及	24	0.13	[32]
硅藻土	Sb(III)	10~400	4	6.0	是	无	20	120	1.5	35.2	[33]
针铁矿 (避光厌氧)	Sb(III)	0.24~15.5	0.5	4.0	否	0.1 M KClO ₄	25	125	48	7.67	[52]
	Sb(V)	0.24~22.4		3.0		0.01 M KClO ₄			168	16.6	
针铁矿	Sb(III)	1.2~36.5	0.4	4.0~9.0	否	0.2 MKCl	20	110	24	53.4	[35]
	Sb(V)	1.2~121.8				0.01 MKClO ₄			24.3		
四方纤铁矿	Sb(III)	1.2~36.5	0.4	4.0~9.0	否	0.2 MKCl	20	110	24	34.1	[35]
	Sb(V)	1.2~121.8				0.01 MKClO ₄			29.2		
赤铁矿	Sb(III)	1.2~36.5	0.4	4.0~9.0	否	0.2 MKCl	20	110	24	31.4	[37]
	Sb(V)	1.2~121.8				0.01 MKClO ₄			34.1		
纤铁矿	Sb(V)	1.2~121.8	0.4	4.0~9.0	否	0.01 MKClO ₄	20	110	24	23.4	
	水合氧化铁	Sb(V)	1.2~121.8	0.4	4.0~9.0	否	0.01 MKClO ₄	20	110	24	114
高铁酸钾	Sb(III)	1~10	0.05	4.0	否	0.01 MNaNO ₃	25	200	24	129.93	[37]
		0.1~3				0.01 M NaNO ₃				7.99	
赤铁矿负载磁性纳米颗粒	Sb(III)-tartrate	1~20	0.1	4.0	是	1 mg/L As(III) 0-100	25	160	36	36.7	[41]
						or Ca(NO ₃) ₂ 0-100					
商业 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒	Sb(III)-tartrate	1~20	0.1	4.0	是	mM NaNO ₃ or Ca(NO ₃) ₂	25	160	36	19.9	
铁氧化物覆盖的沙粒	Sb(V)	1.01~30.44	100	4.0	否	0.01 M KClO ₄	25	150	48	0.13	[40]
nZVI-沸石 (氮气保护)	Sb(III)-tartrate	20~220	1	10.2	否	无	25	未提及	3	~72	[48]

续表 1

吸附剂	锑的类型	反应条件或变量								最大去除容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考 文献
		初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	投量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	初始 pH	是否 有缓冲	背景离子	温度/ $^{\circ}\text{C}$	转速/ rpm	反应 时间/h		
微米级零价铁	Sb(V)	5~80	1	4.0	否	无	25	400	3	~19	
弱磁场强化微米 级零价铁	Sb(V)	5~80	1	4.0	否	无	25	400	3	39.8	[43]
巯基官能化硅土材料	Sb(III)-tartrate	100~800	5	5.0	否	无	25	300	0.33	108.8	[53]
Fe-Cu-Al 纳米氧化物	Sb(V)	5~60	0.2	7.0	否	0.01 M NaNO_3	25	170	24	169.1	[56]
$\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米纤维	Sb(III)-tartrate Sb(V)	10~500	0.5	6.0	否	无	20	240	24	111.7 89.99	[57]
聚酰胺-石墨烯	Sb(III)	未提及	1.5	5.0	否	无	20	未提及	0.5	158.2	[63]
ZrO ₂ 修饰 碳纳米纤维	Sb(III)-tartrate Sb(V)	10~500	1	7.0	否	无	25	240	12	70.83 57.17	[64]
石墨烯	Sb(III)-tartrate	1~10	0.4	11.0	否	无	30	200	4	8.06	[65]
氧化石墨烯-施氏 矿物纳米复合材料	Sb(V)	0~60	0.3	7.0	是	无	25	150	24	245.2	[66]
FeOOH	Sb(III)-tartrate	24.35~243.5	0.000 4	3.0	否	0.01 M KNO_3	20	30	24	101.05	
MnO ₂	Sb(III)-tartrate	24.35~243.5		3.0	否	0.01 M KNO_3	20	30	24	98.62	[67]
	Sb(III)-tartrate	24.35~243.5	0.000 4	3.0	否	0.01 M KNO_3 0.01 M KNO_3 0.25 mM Cd^{2+}				214.28 124.18	
Fe-Mn 二元氧化物	Sb(V)	12.2~243.5		5.0	是	0.01 M KNO_3 0.25 mM Cd^{2+}	20	30	24	160.71	[61]
										244.72	
Sb(III)离子印迹 复合吸附剂	Sb(III)-tartrate	50~600	4	5.0	否	无	25	200	0.75	32.4	[68]
未印迹复合吸附剂	Sb(III)-tartrate	50~600	4	5.0	否	无	25	200	0.75	11.1	

2.2 硅酸盐矿物

硅酸盐矿物在自然界中含量丰富,是水处理领域中一种低价的环境友好型天然吸附剂,利用天然硅酸盐矿物以及改性硅酸盐矿物来吸附除锑具有较好的前景。Hasany 等^[29]以主要成分为石英、方解石和钠长石的河砂作为吸附剂研究了其对锑的去除效果,证实了硅酸盐矿物对重金属拥有良好的吸附性能。Zhao 等^[30]利用钠蒙脱石快速吸附了水中的 Sb(III),发现 2 h 以内可以达到其最大吸附容量 99.7 mg/g。也有学者发现膨润土^[31]、高岭石^[32]也可以吸附去除锑,但吸附的效率很低,24 h 的吸附量还不到 1.0 mg/g。硅藻土^[33]、绿脱石^[34]对锑的吸附容量分别是 35.2、28.0 mg/g(见表 1)。

相对较低的去除容量是硅酸盐类矿物在实际应

用中的瓶颈,其吸附容量远不及其他几类吸附剂,而且面对水质波动的情况适应性不佳,尤其是一些阴离子的存在会影响其吸附除锑的效果。Xi 等^[31]报道了硝酸根、硫酸根和磷酸根并不会影响膨润土对 Sb(III)的吸附,但是 Sb(V)的吸附会被显著地抑制。这可能是由于这些阴离子占据了膨润土表面的吸附点位,并生成了表面络合物或者表面沉淀,从而增加了膨润土的表面负电荷,使吸附剂和 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 的排斥力增大,抑制吸附效果。

2.3 铁的(氢)氧化物

天然存在或人工合成的铁的(氢)氧化物也是常用的锑吸附剂。自然界中存在丰富的铁矿物,其主要成分是铁的氧化物和氢氧化物,是天然易得、价格低廉的吸附剂。

Guo 等^[35]利用人工合成制备的针铁矿、四方针铁矿、纤铁矿、赤铁矿以及水合氧化铁吸附去除水中的 Sb(III)和 Sb(V),表明锑的吸附效能取决于锑的价态、溶液 pH 值以及铁氧化物的种类。Sb(V)在酸性条件下更容易被吸附,Sb(V)的吸附随着 pH 值的升高明显被抑制;Sb(III)的吸附效果则在较宽的 pH 范围内保持稳定。相对于其他铁矿物,针铁矿和水合铁氧化物对锑的吸附容量较高。此外,有学者考察了利用 Fe^{3+} 水解生成的氢氧化铁^[36]、高铁酸钾^[37-39]、沙粒表面覆盖铁氧化物^[40] 吸附除锑的效能(见表 1)。Shan 等^[41]在磁性纳米颗粒表面覆盖赤铁矿制备了一种新型的吸附剂,其中的赤铁矿起到了吸附除锑的作用,而磁性纳米颗粒起到了加速沉淀的作用,便于后期的分离去除,结果表明,其吸附容量是同样条件下商业 Fe_3O_4 纳米颗粒的两倍,分别为 36.7、19.7 mg/g。

零价铁原位生成铁的(氢)氧化物吸附去除水中污染物也是近年来的研究热点。零价铁会被氧气、水和水中的氧化剂还原产生 Fe(II) 和 Fe(III) ,然后水解产生铁的(氢)氧化物,在铁氧化物的生成过程中,其可通过吸附共沉淀作用除锑。但一般来说,零价铁腐蚀的速率较低,导致使用零价铁去除锑的效果较差。因此,引入了一些零价铁的强化技术,以增强零价铁的活性,达到高效快速除锑的效果^[42]。Li 等^[43]利用外加强弱磁场加速微米级零价铁的腐蚀来强化零价铁去除 Sb(V)的效能。图 1 中的实验结果表明,弱磁场的存在显著提升了零价铁去除 Sb(V)的反应速率和去除容量。外加强弱磁场的零价铁体系,2 h 内可以完全去除 Sb(V),而在不加强弱磁场条件下,单独的零价铁 2 h 对 Sb(V)的吸附量不到 60%。Guo 等^[44]利用投加氧化剂(NaClO 、 KMnO_4 或 H_2O_2)的方法来提升微米级零价铁去除重金属离子的效能,也取得了较好效果。除了上述微米级零价铁除锑的方法,还有学者研究了纳米级零价铁(nZVI)去除水中的锑^[45-46]。Zhao 等^[47]利用聚乙烯醇稳定的 nZVI 来去除 Sb(III)和 Sb(V),其结果显示,吸附剂对 Sb(III)和 Sb(V)的最大吸附容量分别是 6.99、1.65 mg/g,且表征发现反应结束后纳米零价铁主要转化为可以提供吸附位点的 Fe_3O_4 。Zhou 等^[48]将 nZVI 分散在 β -沸石上,合成了一种 nZVI-沸石的复合材料,用于在曝氮气的条件下吸附去除

水中的 Sb(III),提升了 nZVI 的分散性,增强了 nZVI 除锑的效能。He 等^[49]利用球磨法合成了球磨微米零价铁-黄铁矿复合材料,利用实验和模型表明了 BM-ZVI/ FeS_2 复合材料主要通过化学吸附实现了对 Sb(V)的高效去除。

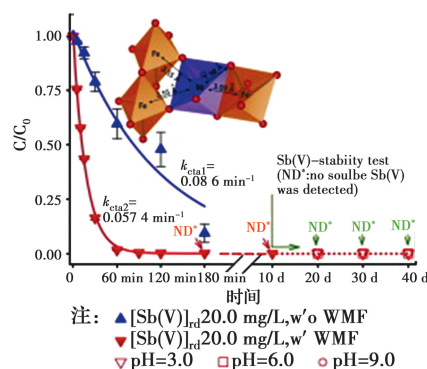


图 1 弱磁场强化零价铁去除 Sb(V)^[43]

Fig. 1 Sb(V) immobilization by zero-valent iron with weak magnetic field

铁矿物除了吸附作用,其表面对锑还具有催化氧化作用,可以促进 Sb(III)转化为毒性更低的 Sb(V)^[50]。Pintor 等^[51]利用铁涂层负载软木颗粒作为一种新型吸附剂,证实了 Sb(III)和 Sb(V)吸附机制的不同。Leuz 等^[52]研究了针铁矿对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附去除以及 Sb(III)在其表面的氧化过程,Sb(III)可以在针铁矿的表面发生催化氧化生成 Sb(V)。

相对于其他吸附方法,在有氧条件下,铁的(氢)氧化物对锑可促进 Sb(III)氧化为 Sb(V),从而降低环境风险,表明铁的(氢)氧化物是适合推广到水体除锑应用的吸附剂。另外,利用零价铁原位生成(氢)氧化物除锑的优势在于新生态铁氧化物的吸附活性较高。锑主要是嵌入生成的铁氧化物内部而被去除,相比于其他吸附剂的表层吸附,这种方法不仅提升了吸附剂的利用率,还在一定程度上降低了锑在水中脱附造成二次污染的风险。而关于如何有效实现锑的脱附从而使吸附剂再生,如何合理有效处置已经达到吸附饱和的铁矿物,是目前需要解决的主要问题。

2.4 新型复合材料

单一种类的吸附剂对锑的去除往往受到各种因素的限制,如 pH 值、共存离子、污染物浓度等,去除效果不甚理想。因此,将两种或多种材料结合起来合

成一些新的复合型材料,让各自组分发挥自己的优势,达到对水中污染物的高效去除,已成为水处理领域的研究热点。针对锑的去除,目前新型复合材料主要有 3 种:一是利用含特定官能团的物质,达到对锑的选择性去除。Fan 等^[53]利用溶胶-凝胶法制备了巯基化混合吸附剂,并发现该新型巯基化吸附剂在对 Sb(III)的去除实验中展现了很好的吸附性能,20 min 达到其吸附平衡(108.8 mg/g)。由于吸附剂表面的巯基官能团增强了其与 Sb(III)的亲合力,使吸附剂表面大量的活性位点被锑快速占据,从而达到对锑的快速去除。Yang 等^[54]将 Fe₂O₃ 和氧化石墨烯负载在石英砂表面制备了一种新型吸附剂,研究了在同时含锑、砷和汞的废水中新型材料对锑的吸附情况。结果表明,—OH、—C=O、—C—O、—Si—O、—C=C 和 —Fe—O 等官能团的存在,使 Sb(III)的吸附选择性很高。二是利用一些新型的材料,达到对锑的高效去除。Wang 等^[55]制备了一种蜂窝状含铁氧化物的介孔碳纳米球,其对 Sb(III)的最大吸附容量为 233.6 mg/g。该新型吸附剂可以在 pH 值为 3.0~10.0 之间发挥吸附作用,并且水中普遍存在的硝酸根、硫酸根和碳酸根都对锑的吸附无影响,而由于磷酸根跟锑酸根的结构相似性,磷酸根会对 Sb 的吸附有一定的抑制作用。Wang 等^[56]利用共沉淀的方法制备了 Fe—Cu—Al 三金属纳米氧化物,其可以在 24 h 内达到吸附平衡,吸附容量高达 169.1 mg/g,并指出吸附剂表面的羟基可以和 Sb(V)发生交换反应,使得 Sb(V)被去除。Luo 等^[57]的研究发现,α-MnO₂ 纳米纤维对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附行为通过化学吸附实现,也利用密度泛函理论证实 Sb(III)和 Sb(V)都可以在(110)面形成单齿和双齿配合物,并发现 Sb(III)吸附在 α-MnO₂ 纳米纤维表面后,会被进一步氧化成毒性较小的 Sb(V)。三是将吸附剂进行改性或者复合,从而使材料的吸附性能得到提升^[58-59]。Du 等^[60]将纳米级 α-Al₂O₃ 颗粒负载在蜡状芽孢杆菌表面,制备了一种致密的细菌-矿物复合体。复合体表面的铝羟基、羧基和氨基会络合溶液中的 Sb(III),主要是 Al₂O₃ 对 Sb(III)的去除起到了作用。Liu 等^[61]利用 FeSO₄ 和 KMnO₄ 以 3:1 的比例制备了 Fe-Mn 多元氧化物来处理 Cd(II)和 Sb(V)废水,发现 Cd(II)和 Sb(V)会在吸附剂表面共沉淀,从而增

加吸附剂表面正电位,促进 Sb(V)的去除。

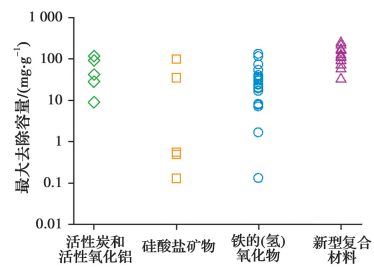


图 2 文献中 4 种吸附剂对锑的最大去除容量对比

Fig. 2 Comparison of the maximum removal capacity of 4 types of adsorbent towards antimony

图 2 比较了文献中记载的不同种类吸附剂对锑的最大去除容量。从图 2 可以看出,活性炭和活性氧化铝对锑的最大去除容量基本维持在 10~100 mg/g 之间。硅酸盐矿物和铁的(氢)氧化物去除锑的效果波动很大,最大去除容量可以达到 100 mg/g 左右,但是还有文献报道吸附剂对锑的去除容量不到 10 mg/g。相比而言,新型复合材料对锑的吸附效果普遍较好,大部分可以达到 100 mg/g 以上,Fe-Mn 的二元氧化物对锑的吸附甚至高达 244.8 mg/g。虽然文献中报道这些复合材料对锑的吸附有很好的效率,但制备过程的成本控制是其推广到应用的主要瓶颈。大多数的复合材料合成过程较为繁琐,合成所用的原材料昂贵或合成成本较高,对锑去除效果的提升和成本的增加往往不成比例,这也限制了这些材料在实际水处理中的应用。

3 结论

吸附法去除水中锑的效能主要取决于吸附剂的种类和吸附的条件。大量学者研究了多种吸附剂在不同吸附条件下对锑的去除情况,并通过动力学和热力学分析,以及扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射等表征技术探究了吸附剂对锑的吸附机理。目前研究得比较多的几类吸附剂中,活性炭、活性氧化铝和新型复合材料对锑的吸附效果较为稳定,对锑的最大去除容量都维持在几十到 100 mg/g。同时,新型复合材料能表现出更好的吸附性能,69% 的新型复合材料对锑的吸附结果表明,其最大去除容量在 100 mg/g 以上。而硅酸盐矿物和铁的(氢)氧化物对锑的吸附性能波动较大,部分研究表示某些硅酸盐矿物(膨润土和高岭石)和铁氧化物覆盖的沙粒吸附锑的最大去除容量不到

1.0 mg/g。总体而言,吸附技术对锑的去除效果很好,大部分研究中的最大去除容量都能达到几十mg/g以上,但是将其在实际应用中推广却还需要进行更深入的研究。目前关于吸附法对水中锑污染的去除,主要有以下几个问题:

1)在吸附法除锑研究的相关论文中,关于Sb(Ⅲ)的选择存在差异,有些研究是直接将酒石酸锑钾溶解后作为Sb(Ⅲ),酒石酸锑钾在水中常以Sb(Ⅲ)-酒石酸盐络合态的形式存在;而有些研究则是用酸溶解Sb₂O₃或者SbCl₃作为Sb(Ⅲ),Sb₂O₃或者SbCl₃在水中常会以Sb(Ⅲ)和OH⁻相结合的形式存在。然而,有机物络合的Sb(Ⅲ)与OH⁻结合的Sb(Ⅲ)在形态和去除行为方面均有很大区别。因此,在探究吸附除锑的过程中需要明晰Sb(Ⅲ)在水中的存在形态以及其被吸附的机理。

2)吸附剂的制备是方法推广的核心问题,而目前研究中的材料虽然对锑的吸附都有很好的效果,但考虑到规模性运用,其运行成本过高。所以,还需要寻找成本较为低廉且除锑效果优越的吸附剂,同时,还要求具有操作简单、易于回收再利用、绿色环保等特点。

参考文献:

- [1] MITSUNOBU S, HARADA T, TAKAHASHI Y. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7270-7276.
- [2] WESTERHOFF P, PRAPAIPONG P, SHOCK E, et al. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water [J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 551-556.
- [3] OKKENHAUG G, ZHU Y G, HE J W, et al. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan, China: differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3155-3162.
- [4] 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.
- [5] 朱静, 吴丰昌, 邓秋静, 等. 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(3): 655-661.
- ZHU J, WU F C, DENG Q J, et al. Environmental characteristics of water near the Xikuangshan antimony mine, Hunan Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(3): 655-661. (in Chinese)
- [6] FU Z Y, WU F C, MO C L, et al. Bioaccumulation of antimony, arsenic, and mercury in the vicinities of a large antimony mine, China [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 12-19.
- [7] AMARASIRIWARDENA D, WU F C. Antimony: Emerging toxic contaminant in the environment [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 1-3.
- [8] OORTS K, SMOLDERS E, DEGRYSE F, et al. Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb₂O₃) in soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4378-4383.
- [9] NAM S H, YANG C Y, AN Y J. Effects of antimony on aquatic organisms (Larva and embryo of *Oryzias latipes*, *Moina macrocopa*, *Simocephalus mixtus*, and *Pseudokirchneriella subcapitata*) [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(7): 889-893.
- [10] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 59: 265-285.
- [11] FILELLA M, MAY P M. Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(Ⅲ) and antimony(V) in natural waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(21): 4013-4031.
- [12] FILELLA M, MAY P M. Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(Ⅲ) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1226-1237.
- [13] FILELLA M, WILLIAMS P A. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of binding data for homologous compounds [J]. *Chemie Der Erde-geochemistry*, 2012, 72: 49-65.
- [14] TELLA M, POKROVSKI G S. Antimony(Ⅲ) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(2): 268-290.
- [15] INAM M A, KHAN R, PARK D R, et al. Removal of Sb(Ⅲ) and Sb(V) by ferric chloride coagulation:

- Implications of Fe solubility [J]. *Water*, 2018, 10(4): 418.
- [16] INAM M A, KHAN R, AKRAM M, et al. Effect of water chemistry on antimony removal by chemical coagulation: Implications of ζ -potential and size of precipitates [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(12): 2945.
- [17] KHORASANI S S M A, KHUNDKAR M H. Separation of antimony (III) by ion-exchange [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1961, 25(3): 292-293.
- [18] MENON M P, ARAS N K, IRVINE J W Jr. Radiochemical separation of tin and antimony by an initial phosphate precipitation step [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1965, 27(4): 767-771.
- [19] MA B W, WANG X, LIU R P, et al. Synergistic process using Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane for enhanced antimony (V) removal [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 537: 93-100.
- [20] ARTZER A, MOATS M, BENDER J. Removal of antimony and bismuth from copper electrorefining electrolyte; part II: An investigation of two proprietary solvent extraction extractants [J]. *Journal of Metals*, 2018, 70(12): 2856-2863.
- [21] 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.
- [22] 邓仁健, 金昌盛, 侯保林, 等. 微生物处理含锑重金属废水的研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(4): 465-472, 490.
- DENG R J, JIN C S, HOU B L, et al. Research progress of microorganism treating antimony-containing wastewater [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2018, 40(4): 465-472, 490. (in Chinese)
- [23] LONG X J, WANG X, GUO X J, et al. A review of removal technology for antimony in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 90: 189-204.
- [24] NAVARRO P, ALGUACIL F J. Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 66(1): 101-105.
- [25] ZOU Y D, WANG XX, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7290-7304.
- [26] DOU X M, MOHAN D, ZHAO X Q, et al. Antimonate removal from water using hierarchical macro-/mesoporous amorphous alumina [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 617-624.
- [27] BULLOUGH F, WEISS D J, DUBBIN W E, et al. Evidence of competitive adsorption of Sb(III) and As(III) on activated alumina [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(5): 2521-2524.
- [28] 王梦露, 郝春明, 张伟, 等. 生物活性炭应急吸附处理高锑矿井水实验研究 [J]. *华北科技学院学报*, 2020, 17(1): 89-94.
- WANG M L, HAO C M, ZHANG W, et al. Experimental study on emergency adsorption to treat high-concentration antimony ore well water by biochar [J]. *Journal of North China Institute of Science and Technology*, 2020, 17(1): 89-94. (in Chinese)
- [29] HASANY S M, CHAUDHARY M H. Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 1996, 47(4): 467-471.
- [30] ZHAO Z L, WANG X Q, ZHAO C, et al. Adsorption and desorption of antimony acetate on sodium montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 345(2): 154-159.
- [31] XI J H, HE M C, LIN C Y. Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(1): 85-91.
- [32] XI J H, HE M C, LIN C Y. Adsorption of antimony (V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2010, 60(4): 715-722.
- [33] SARı A, ÇıTAK D, TUZEN M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 521-527.
- [34] ILGEN A G, TRAINOR T P. Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: Hydrous Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and

- reduced nontronite N Au-1 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 843-851.
- [35] GUO X J, WU Z J, HE M C, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 339-345.
- [36] HE Z, LIU R P, LIU H J, et al. Adsorption of Sb(III) and Sb(V) on freshly prepared ferric hydroxide (FeOxHy) [J]. *Environmental Engineering Science*, 2015, 32(2): 95-102.
- [37] LAN B Y, WANG Y X, WANG X, et al. Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 389-397.
- [38] WANG N, WANG NN, TAN L, et al. Removal of aqueous As(III) Sb(III) by potassium ferrate (K₂FeO₄): The function of oxidation and flocculation [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 726: 138541.
- [39] 周雪婷, 何诗韵, 郑刘春, 等. 高铁酸钾对水中锑的去除机理研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 49(3): 49-54.
- ZHOU X T, HE S Y, ZHENG L C, et al. Removal of antimony from water by potassium ferrate [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 49(3): 49-54. (in Chinese)
- [40] CAI Y B, LI L L, ZHANG H. Kinetic modeling of pH-dependent antimony (V) sorption and transport in iron oxide-coated sand [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 758-764.
- [41] SHAN C, MA Z Y, TONG M P. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 229-236.
- [42] SUN Y K, LI J X, HUANG T L, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review [J]. *Water Research*, 2016, 100: 277-295.
- [43] LI J L, BAO H L, XIONG X M, et al. Effective Sb(V) immobilization from water by zero-valent iron with weak magnetic field [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 151: 276-283.
- [44] GUO X J, YANG Z, DONG H Y, et al. Simple combination of oxidants with zero-valent-iron (ZVI) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water [J]. *Water Research*, 2016, 88: 671-680.
- [45] DORJEE P, AMARASIRIWARDENA D, XING B S. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study [J]. *Microchemical Journal*, 2014, 116: 15-23.
- [46] DAI C M, ZHOU Z, ZHOU X F, et al. Removal of Sb(III) and Sb(V) from aqueous solutions using nZVI [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2013, 225(1): 1-12.
- [47] ZHAO X Q, DOU X M, MOHAN D, et al. Antimonate and antimonite adsorption by a polyvinyl alcohol-stabilized granular adsorbent containing nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 247: 250-257.
- [48] ZHOU Z, DAI C M, ZHOU X F, et al. The removal of antimony by novel NZVI-zeolite: the role of iron transformation [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2015, 226(3): 1-16.
- [49] HE X Y, MIN X B, PENG T, et al. Enhanced adsorption of antimonate by ball-milled microscale zero valent iron/pyrite composite: Adsorption properties and mechanism insight [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(14): 16484-16495.
- [50] BELZILE N, CHEN Y W, WANG Z J. Oxidation of antimony(III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides [J]. *Chemical Geology*, 2001, 174(4): 379-387.
- [51] 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.
- [52] LEUZ A K, MÖNCH H, JOHNSON C A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7277-7282.
- [53] FAN H T, SUN W, JIANG B, et al. Adsorption of antimony(III) from aqueous solution by mercapto-functionalized silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent: Mechanism insights [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 128-138.
- [54] YANG X Z, SHI Z, LIU L S. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems [J]. *Chemical Engineering Journal*,

- 2015, 260: 444-453.
- [55] WANG J T, CHEN Y X, ZHANG Z Q, et al. Microwell confined iron oxide nanoparticles in honeycomblike carbon spheres for the adsorption of Sb(III) and sequential utilization as a catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 12925-12934.
- [56] WANG J Y, CHEN J, LI Q M, et al. Novel nanostructured Fe-Cu-Altrimetal oxide for enhanced antimony(V) removal: synthesis, characterization and performance [J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(10): 1995-2004.
- [57] LUO J M, HU C Z, MENG X Y, et al. Antimony removal from aqueous solution using novel α -MnO₂ nanofibers; Equilibrium, kinetic, and density functional theory studies [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(3): 2255-2264.
- [58] 黄嘉慧. 铁氧化物的改性及制备及其对重金属锑(III)的吸附研究[D]. 上海: 东华大学, 2018.
HUANG J H. The modification and preparation of iron-based oxides and its application for the adsorption of heavy metal antimony(III) [D]. Shanghai: Donghua University, 2018. (in Chinese)
- [59] 李佳霜. 改性生物炭对水中锑的吸附行为研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
LI J S. Adsorption behavior of antimony in water by modified biochar [D]. Guiyang: Guizhou University, 2018. (in Chinese)
- [60] 杜辉辉, 陶洁, 聂宁, 等. α -氧化铝-细菌二元复合胶体对锑的吸附研究[J/OL]. *土壤学报*, 2020, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20200403.1156.004.html>.
- DU H H, TAO J, NIE N, et al. Adsorption of antimony by α -Al₂O₃-bacteria binary composite colloid [J/OL]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20200403.1156.004.html>. (in Chinese)
- [61] LIU R P, LIU F, HU C Z, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and Sb(V) by Fe-Mn binary oxide: Positive effects of Cd(II) on Sb(V) adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 847-854.
- [62] XU Y H, OHKI A, MAEDA S. Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated Alumina [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2001, 80(3/4): 133-144.
- [63] SALEH T A, SARİ A, TUZEN M. Effective adsorption of antimony(III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 230-238.
- [64] LUO J M, LUO X B, CRITTENDEN J, et al. Removal of antimonite (Sb(III)) and antimonate (Sb(V)) from aqueous solution using carbon nanofibers that are decorated with zirconium oxide (ZrO₂) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 11115-11124.
- [65] LENG Y Q, GUO W L, SU S N, et al. Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211/212: 406-411.
- [66] DONG S X, DOU X M, MOHAN D, et al. Synthesis of graphene oxide/schwertmannite nanocomposites and their application in Sb(V) adsorption from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 205-214.
- [67] XU W, WANG H J, LIU R P, et al. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn Binary Oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363(1): 320-326.
- [68] FAN H T, TANG Q, SUN Y, et al. Selective removal of antimony(III) from aqueous solution using antimony(III)-imprinted organic-inorganic hybrid sorbents by combination of surface imprinting technique with Sol-gel process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 146-156.

(编辑 王秀玲)