

# 电化学氢化物发生法处理含锑废水及对锑的回收

陈京晶<sup>1,2</sup> 张国平<sup>1\*</sup> 李海霞<sup>1,2</sup> 付志平<sup>1,2</sup> 欧阳小雪<sup>1,2</sup> 吴琼<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 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用电化学氢化物发生法对模拟含锑废水进行处理, 锑与水电解产生的氢形成氢化物从溶液中脱除, 而后收集并加热分解锑化氢得到金属锑。实验表明, 在酸性条件下对 Sb(III) 去除效果较好, pH = 4 时去除率为 76.1%。Sb(III) 与电解水产生的氢结合形成锑化氢从溶液中逸出是溶液中锑去除的最主要途径(回收率为 66.2%), 电沉积和吸附也对锑的去除做出少量贡献。Sb(V) 须预还原为 Sb(III) 再氢化进行去除。试用了铅、石墨、钨这 3 种电解阴极材料, 铅电极处理效果最佳。

关键词: 电化学; 氢化物发生; 锑去除; 加热回收; 废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1338-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.04.027

## Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony

CHEN Jing-jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-ping<sup>1\*</sup>, LI Hai-xia<sup>1,2</sup>, FU Zhi-ping<sup>1,2</sup>, OUYANG Xiao-xue<sup>1,2</sup>, WU Qiong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** An electrochemical hydride generation method was developed for the removal of antimony in wastewater. Hydrogen was generated in the electrolysis of water. Hydrogen reacted with Sb and formed stibine, which volatilized from the solution. Then, stibine was heated and decomposed to elemental Sb. Based on these, Sb in wastewater could be removed and recovered. The highest removal of Sb (76.1%) was achieved in acidic solution (pH = 4). The formation of stibine was proven to contribute most significantly (66.2%) to the removal of antimony in the solution, while the electro-deposition and adsorption also made a small contribution. In the treatment, Sb(V) must be pre-reduced to Sb(III) prior to the formation of stibine. Lead, graphite and tungsten were employed as the materials for cathode, and lead electrode was found most suitable for the removal of antimony.

**Key words:** electrochemistry; hydride generation; antimony removal; heat recovery; wastewater

重金属有着潜在的毒性和环境持久性, 成为最危险的人类环境污染物之一。锑的大部分化合物对人体有害, 并证明可以致癌, 已被美国国家环保署(EPA)和欧盟(EU)列为优先控制污染物<sup>[1-3]</sup>。在天然水体中, 锑主要存在形态有: Sb(III)、Sb(V)、有机锑(包括一甲基次锑酸和二甲基次锑酸), 其中在锑矿区的尾矿堆周围的表层水中, 锑以 Sb(V) 形式为主<sup>[4]</sup>。根据热力学平衡方程, Sb(III) 主要存在于还原环境中, Sb(V) 主要存在于氧化环境中。自然界中 Sb(III) 与 Sb(V) 之间也有着相互转化的关系, 例如, 表层水等氧化水体中, Sb(III) 可被水中溶解的氧气和过氧化氢氧化成 Sb(V)<sup>[5]</sup>, 同时, 在还原性水体中, 水中存在的硫化物 L-半胱氨酸等还原性物质可以将 Sb(V) 还原为 Sb(III)<sup>[6]</sup>。中国是 Sb 储存和生产大国, Sb 储量占世界储量的一半以上, 在 1998 ~ 2008 年间, 世界 Sb 总产量 ( $1.5 \times 10^5$  tons) 的 84.0% 来自于中国, 开采和冶炼产生的废渣废水排入环境中, 会使环境中 Sb 浓度超标<sup>[7]</sup>。有研究<sup>[8]</sup>发现锑矿废渣及锑冶炼固废中采矿废石浸出

液 Sb 的浓度为  $3.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 鼓风炉燃烧残渣浸出液 Sb 的浓度为  $3.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 均超过排放标准数倍(涉锑企业外排废水中锑的标准限值为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[9]</sup>, 地表水中锑的限值定为  $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>)。用于冶炼的锑矿石主要是辉锑矿 ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、辉锑铁矿 ( $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ )、斜硫锑铅矿 ( $\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$ ) 等<sup>[11]</sup>, 堆积的锑矿石受氧化、淋滤、微生物效应等因素影响也会使有毒锑元素被溶出, 这些高浓度含锑溶液如若进入水中会造成水体污染, 同时会对周边环境及居民身体健康造成严重危害<sup>[12, 13]</sup>。目前国内外对锑矿废水的处理研究较少, 主要方法有沉淀法、电化学沉积法、凝聚法、微生物法和吸附法等<sup>[14-18]</sup>。这些方法虽各有特点, 但都存在一定局限性, 可能存在处理时间过长, 成本过高或二次污染等问题, 大部分在去除锑的过程中没有进行回收方面的研究<sup>[19]</sup>。

收稿日期: 2014-09-21; 修订日期: 2014-12-11

基金项目: 中国科学院地球化学研究所一三五项目; 国家自然科学基金项目(41273150)

作者简介: 陈京晶(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿山环境地球化学, E-mail: chenjingjing@mail.gyig.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn

本研究拟用电化学氢化物法处理锑矿废水及对锑进行回收. 目前电化学氢化物法主要应用于原子荧光光谱测样技术中的气相进样步骤的氢化物气体的产生. 电化学氢化物法也运用于其他领域: Turygin 等<sup>[20]</sup>运用电化学氢化物法电解生成  $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$  等氢化物对半导体材料制造流程的改进; Bejan 等<sup>[21]</sup>用 7~9 个串联的连续流动的电解装置, 在酸性和碱性条件下运用玻璃管碳电极电解处理  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{As}(\text{III})$ , 最终处理效果  $\text{As}$  浓度低至  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 并判断电解产生的唯一产物为砷化氢. 锑与砷、磷处于同一主族, 化学性质类似. 因此, 本研究采用电化学氢化物发生法使锑转化为锑化氢逸出, 达到去除水中锑的目的, 收集并加热锑化氢使其分解得到金属锑, 达到回收锑的目的.

## 1 实验原理

锑会与活泼态氢原子发生反应生成金属氢化物, 活泼态氢原子的产生方式有两种: 其一是化学法:  $\text{KBH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow 8 \text{H}\cdot + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}^+$ , 另一种方法是电化学法产生. 本研究采用电化学法产生活泼态氢原子与溶液中锑结合生成锑化氢, 用于矿山废水锑污染的处理, 去除机制可归纳为  $\text{Sb}(\text{III}) + 3 \text{H}\cdot + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{SbH}_3 \uparrow$ , 理论上  $\text{Sb}(\text{V})$  在反应过程中须先被还原为三价再继续反应.

在锑回收方面, 由于  $\text{SbH}_3$  热稳定性差, 受热分解生成具有金属光泽的黑色沉积物——元素锑, 同时放出氢气<sup>[22]</sup>. 对反应生成的  $\text{SbH}_3$  气体进行收集还原, 基本原理为  $2\text{SbH}_3 \longrightarrow 3\text{H}_2 \uparrow + 2\text{Sb}$ .

## 2 材料与方法

### 2.1 实验装置

实验仪器主要由以下部分组成: 自制电解槽反应器(总容量 90 mL, 单室容量 45 mL); 阳极材料(铅、石墨、钨丝); 阴极(石墨棒); 选择性离子交换膜(阳离子交换膜,  $2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ , 浙江千秋公司); TPR3010S 可调直流稳压电源(上海安信泰公司); 搅拌子( $3 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ ); CJJ79-1 磁力加热搅拌机(江苏金坛大地自动化仪器厂). 回收装置由电炉和石英管组成. 样品测定仪器为 AFS-2202E 双道氢化物发生原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司).

### 2.2 试剂配置

称取  $0.2743 \text{ g}$  酒石酸锑钾,  $1 \text{ g}$  抗坏血酸, 定容至  $100 \text{ mL}$ , 以此为  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Sb}(\text{III})$  标准储备液. 称取  $0.1080 \text{ g}$  六羟基锑酸钾, 加入  $5 \text{ mL}$  浓盐

酸溶解, 定容至  $100 \text{ mL}$ , 以此为  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Sb}(\text{V})$  标准储备液. 实验用模拟含锑废水为实验试剂对标准储备液进行稀释制得. 实验时有两种基本实验情形. 一是对电解液的 pH 不进行控制, 任其变化: 不控制 pH 时电解质为  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  由  $34.8 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  定容至  $500 \text{ mL}$  制得. 二是用缓冲液控制电解溶液的 pH, 使 pH 变化很小: pH = 4 缓冲溶液由  $34.0 \text{ g}$   $\text{NaAc}$  溶解后用  $\text{HAc}$  滴定至 pH = 4 后定容至  $250 \text{ mL}$  制得, pH = 7 缓冲溶液由  $13.6 \text{ g}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $22.8 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{HPO}_4$  溶解后定容至  $100 \text{ mL}$  制得, pH = 10 缓冲溶液由  $10 \text{ g}$   $\text{KHCO}_3$  和  $13.8 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶解后定容  $100 \text{ mL}$  制得.

### 2.3 测样方法

标准溶液配置: 用  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Sb}$  标准溶液稀释至  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 分别移取  $0$ 、 $0.125$ 、 $0.25$ 、 $0.5$ 、 $0.75$ 、 $1 \text{ mL}$  于  $25 \text{ mL}$  容量瓶中, 加入 5% 硫脲与 5% 抗坏血酸混合液  $5 \text{ mL}$ , 加入  $1.25 \text{ mL}$  浓盐酸, 定容后得  $0$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $20$ 、 $30$ 、 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的锑标准系列溶液. 上机测试数据拟合得出标准曲线.

测样样品配置: 取  $0.25 \text{ mL}$  样品于  $25 \text{ mL}$  容量瓶中, 加入 5% 硫脲与 5% 抗坏血酸混合液  $5 \text{ mL}$  和  $1.25 \text{ mL}$  浓盐酸, 定容至  $25 \text{ mL}$ , 样品稀释倍数为 100 倍.

AFS 测样参数: 负高压  $240 \text{ V}$ 、锑灯总灯电流  $40 \text{ mA}$ 、辅阴极电流  $20 \text{ mA}$ 、载气流量  $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、屏蔽气流量  $800 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

AFS 测样原理: 酸化后的待测溶液, 加入的硫脲-抗坏血酸混合溶液把  $\text{Sb}(\text{V})$  还原为  $\text{Sb}(\text{III})$ , 同时络合去除其它金属离子的干扰, 进样时  $\text{Sb}(\text{III})$  与硼氢化钾反应生成挥发性  $\text{SbH}_3$ , 以氩气为载气, 将氢化物导入电热石英原子化器中原子化, 在锑的空心阴极灯照射下, 锑元素的基态原子被激发至高能态, 当回到基态时, 发射出特征波长的荧光, 其荧光强度与含量成正比<sup>[23]</sup>. 把测得的荧光信号强度与标准溶液荧光强度拟合出来的标准曲线进行对比可得样品浓度.

### 2.4 氢化物发生与回收操作步骤

由于在电解过程中  $\text{Sb}(\text{III})$  接触阳极会被氧化形成  $\text{Sb}(\text{V})$ <sup>[24]</sup> 影响实验结果. 因此氢化物发生装置采用离子交换膜分隔阴阳两室. 阳极室注入  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 阴极室注入待处理锑溶液. 实验装置图如图 1(a) 所示, 实验装置简化图如图 1(b) 所示.

电化学氢化物发生步骤: 实验由可调直流稳压电源供电, 电流恒流  $0.5 \text{ A}$ . 电极用砂纸打磨后用超

纯水清洗,放入电解室中(图1). 电解时间为2 h, 电解同时用磁力搅拌机进行搅拌. 按实验要求时间间隔取样,每次取样0.5 mL 样品于试管中待测.

高温加热回收步骤: 如图1所示,电解过程同时把气体导入到石英管中,并由电炉高温加热(温

度 $\geq 200^{\circ}\text{C}$ ),为保证气体不流失回收实验单独进行,不采用时间间隔取样,电解时间为2 h. 回收实验结束后,取下电极用浓硝酸浸泡溶解电极表面沉积的锑,离子膜用1:5硝酸浸泡溶解吸附形态锑,石英管用1:5硝酸浸泡溶解锑镜,浸泡时间为12 h.

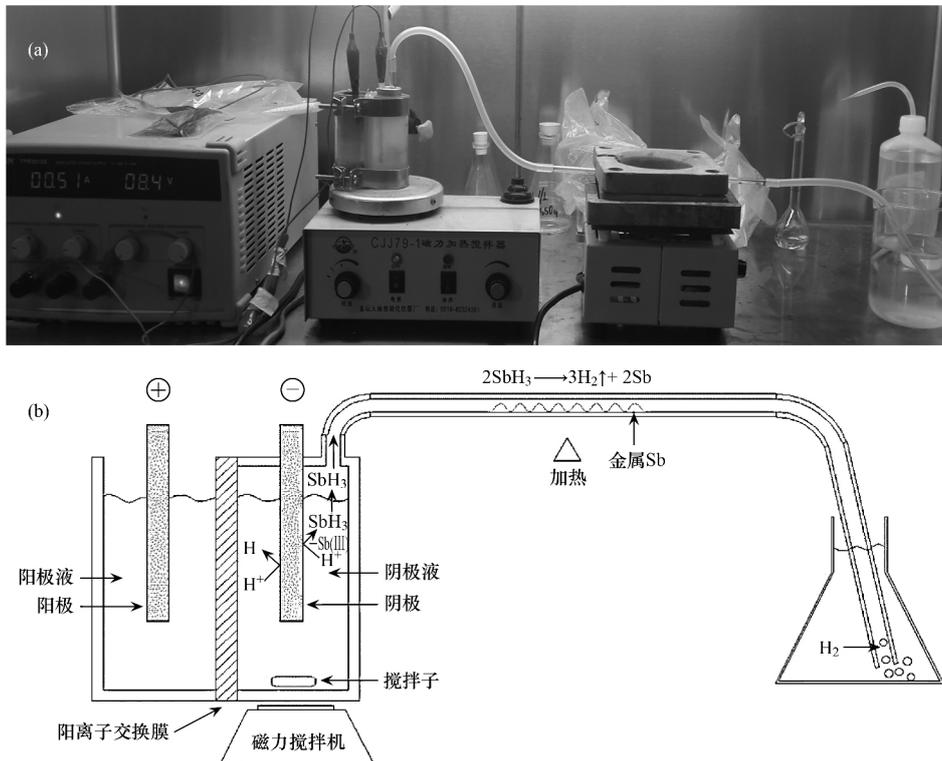


图1 氢化物发生法去除并回收废水中锑的实验装置

Fig. 1 Experimental device for removal and recycling of antimony in wastewater by hydride generation

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验条件优化

##### 3.1.1 不控制 pH 时对锑的处理效果

在不控制 pH 的条件下分别对 Sb(III) 和 Sb(V) 溶液进行电化学氢化物发生实验,实验用浓

度均为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (由  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$  溶液稀释标准储备液制得). 电解过程中,前 1 h 10 min 取一次样,后 1 h 15 min 取一次样,共处理 2 h. 从图2中可以看出,在不控制 pH 的情况下处理,对 Sb(III) 和 Sb(V) 均有去除效果,2 h 后 Sb(III) 剩余量为  $2.95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率为 41.0%, Sb(V) 剩余量为  $3.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

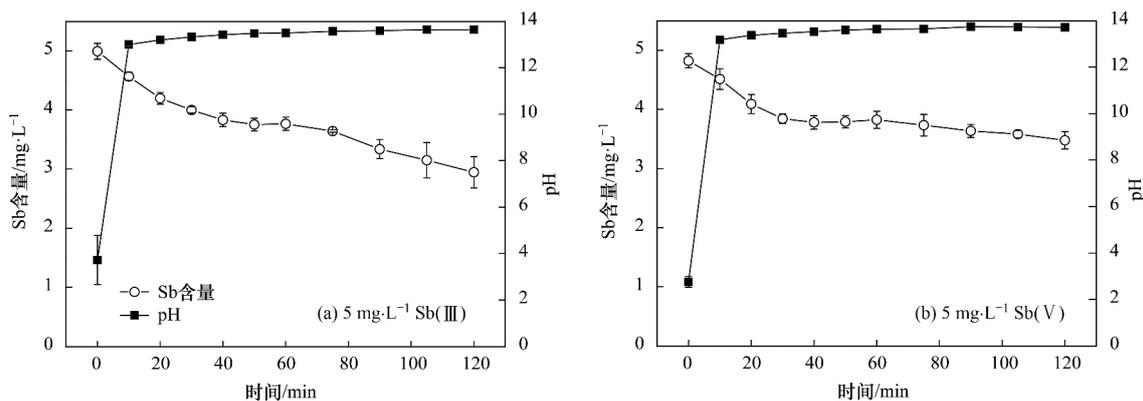


图2 不控制 pH 条件下锑的剩余浓度随时间变化

Fig. 2 Change of remaining concentration of antimony with time under uncontrolled pH condition

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率为 27.9%。Sb(III) 去除率大于 Sb(V), 同时可以看出 pH 值在 10 min 内分别由 3.72 和 2.75 变化至 13.63 和 13.71。pH 值变化迅速对实验条件的控制不利, 需要考虑控制 pH 进行实验。

### 3.1.2 控制 pH 时对锑的处理效果

采用 pH 为 4、7、10 的缓冲溶液分别稀释储备液制得  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Sb(III) 和 Sb(V) 溶液。进行电化学氢化物发生实验, 取样时间间隔同 3.1.1 节实验。实验结果如图 3 所示, 可以看出酸性条件 (pH = 4) 下 Sb(III) 有较好的去除效果, 2 h 后剩余浓度为  $1.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率为 76.1%, 而 Sb(V) 的情况则相反, 在酸性条件下的去除率极低为 10.1%, 在碱性条件 (pH = 10) 下有一定的去除效果, 2 h 后剩

余浓度为  $2.63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率为 44.2%。

为进一步证明酸性条件 (pH = 4) 下 Sb(III) 去除最好, 同时 Sb(V) 去除率较低。实验用  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(III) 和相同浓度 Sb(V) 混合液在酸性条件 (pH = 4) 下进行实验, 如图 4 所示, 在酸性条件下 Sb(III) 基本被去除, 2 h 后剩余量为  $0.28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率为 72.4%, Sb(V) 含量为总 Sb 含量减去 Sb(III) 含量, 只有极少量去除, 剩余量为  $0.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率为 15.8%。实验证明了在 pH = 4 的条件下 Sb(V) 并不能很好地被去除。

### 3.1.3 电极材料的选择

在阴极材料的选用上, 分别试用了铅、钨、石墨这 3 种电解材料。使用不同阴极材料在 pH = 4 条件下对  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Sb(III) 进行时长为 2 h 的电化

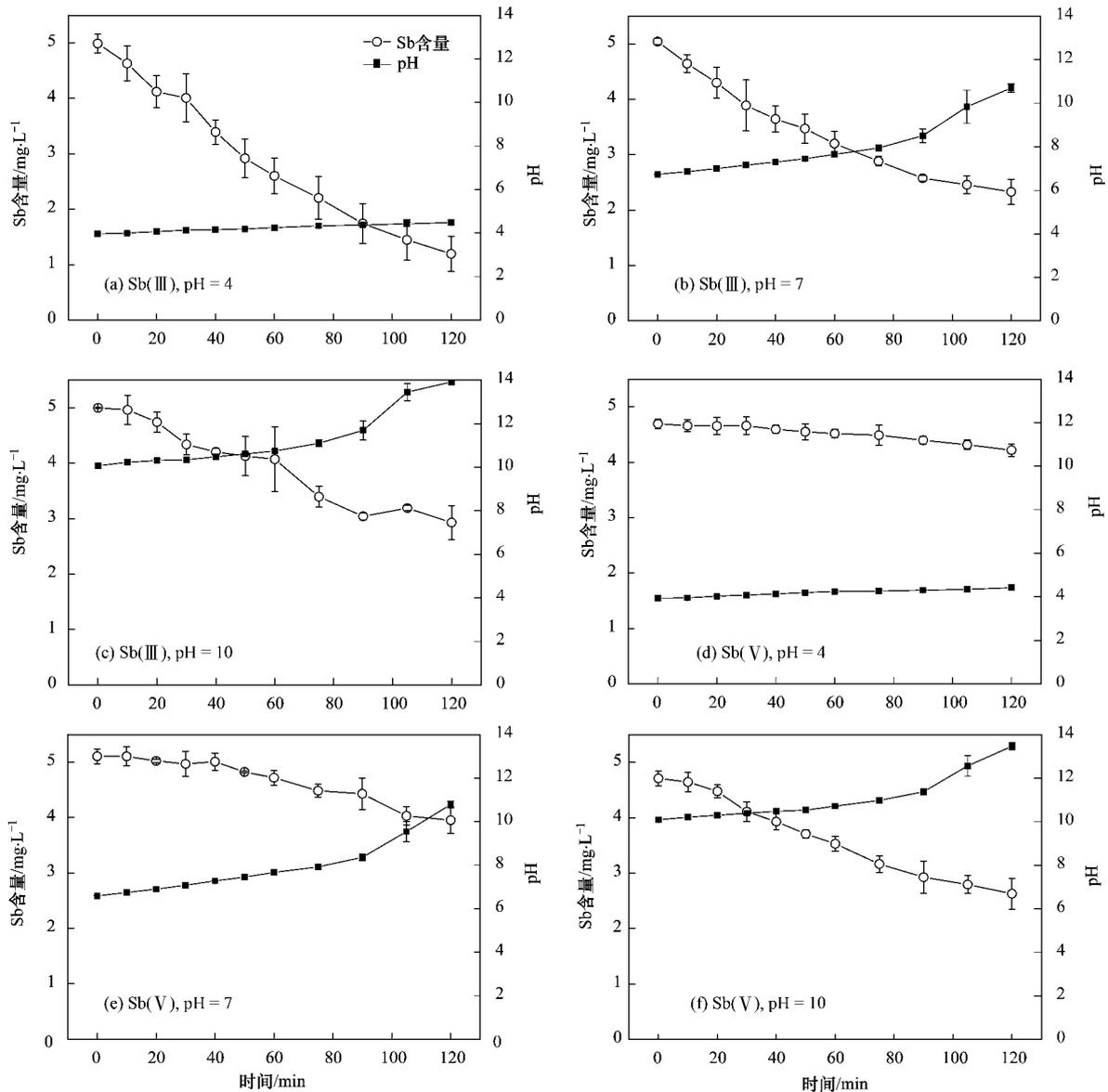


图 3 不同 pH 下 Sb(III)、Sb(V) 剩余浓度随时间变化

Fig. 3 Change of remaining concentrations of Sb(III) and Sb(V) with time at different pH

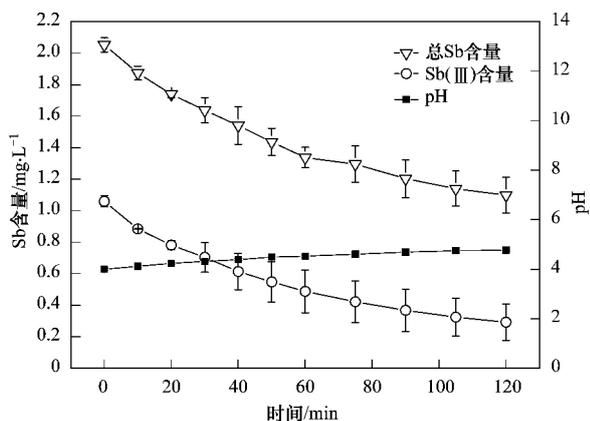


图4 Sb(III)和Sb(V)混合液在pH=4条件下  
剩余浓度随时间的变化

Fig. 4 Change of remaining concentration of the mixture  
of Sb(III) and Sb(V) with time at pH 4

学氢化物发生实验,并对溶液中锑的去除率进行了计算.实验结果如图5所示,铅电极去除率为71.8%,石墨电极为58.5%,钨电极为42.1%.可见铅比其他两种材料有更好的处理效果,选用铅为电极材料.以上实验结果的原因可能与电极的氢超电势有关,氢超电势的排序为:铅>石墨>钨,氢化物生成是竞争原子态氢的过程,氢超电势大的材料吸附原子态氢的能力弱,降低了氢气的析出速率,增加了氢化物的生成速率<sup>[25]</sup>.

### 3.1.4 初始浓度对锑去除的影响

分别用低浓度( $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )与高浓度( $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的Sb(III)溶液在最佳条件下(pH=4,铅电极)进行电化学氢化物发生实验,并进行对比.如图6所示,处理2 h后低浓度( $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )时剩余浓度为 $0.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,高浓度( $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )时剩余浓度为 $1.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .低浓度时去除率(71.8%)与高浓度时去除率(76.0%)接近,但是从去除绝对量来对

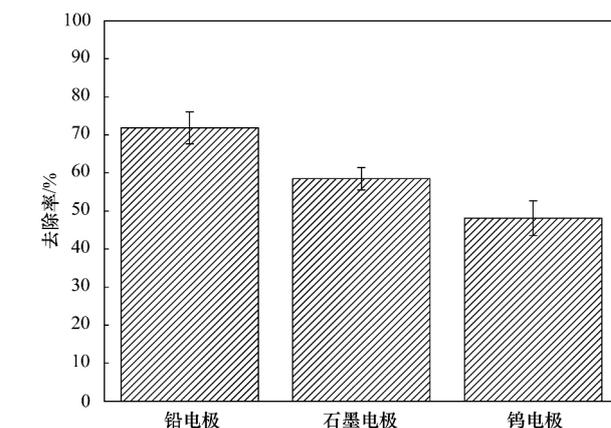
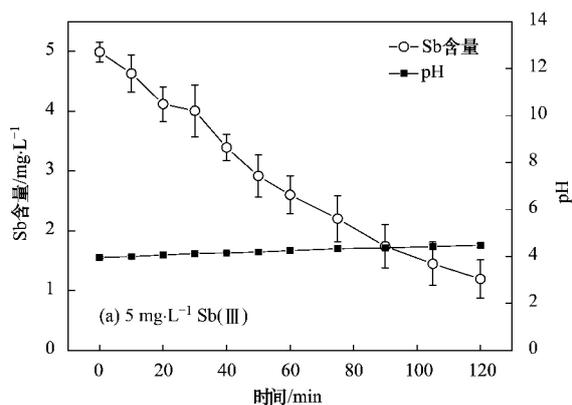


图5 不同电极材料对去除率效果的影响

Fig. 5 Effect of different cathode materials on the removal rate

比2 h内高浓度时去除了 $3.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而低浓度时只去除了 $0.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,高浓度时去除的绝对量要高于低浓度时,认为在高浓度条件下,锑原子密度大有更多几率与电解水产生的原子态氢结合生成锑化氢.由于在低浓度下也有较好去除效果,所以在相对低浓度下此方法也适用于水溶液中锑的去除.

### 3.2 锑去除途径的探讨与锑的回收

在锑溶液的电化学氢化物发生实验过程中发现溶液中锑在实验两小时后都得到了一定程度的去除,推测锑的去除途径有以下3点:①锑在阴极上被还原后在阴极表面沉积;②电解过程中离子膜对溶液中的锑有吸附作用;③溶液中锑元素转化为锑化氢气体从溶液中脱除.逸出的 $\text{SbH}_3$ 在加热的石英管中会分解为Sb(图7),于是,用铅电极在pH=4和pH=10条件下分别对 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sb(III)和Sb(V)溶液进行2 h的回收实验,测定电极上沉积的Sb,离子膜上吸附的Sb,以 $\text{SbH}_3$ 形式逸出并被加热沉积的Sb.图8是3种去除方式占总去除率的比例.

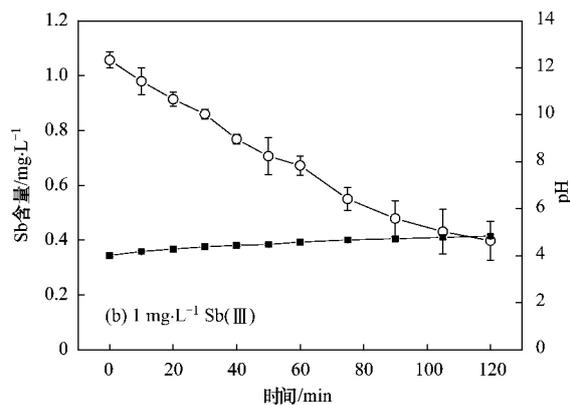


图6 不同锑浓度对去除的影响

Fig. 6 Effect of initial concentrations on the removal of antimony

Sb( III) 的 3 种去除途径的实验结果如图 8 ( a) 所示,石英管中 Sb 的含量最高,达到总去除量的 66.2% ,其次为电极( 5.1% ) ,最后是离子交换膜( 4.1% ) . Sb( V) 的 3 种去除途径的实验测定结果如图 8 ( b) 所示,电极上 Sb 含量占总去除量的 27.2% ,离子膜占 7.8% ,石英管占 15.8% .

从 3 种可能的去除途径的实验结果中可以看出,生成  $SbH_3$  是 Sb( III) 从溶液中去掉的主要途径,而不是 Sb( V) 去掉的主要途径. Sb( III) 会在电化学氢化物发生实验中转化为  $SbH_3$  气体从溶液中脱除,通过收集  $SbH_3$  气体并加热分解的方式进行锑的回收. Sb( V) 若要进行去除并回收需要一个预还原为 Sb( III) 的过程. 实验中 3 种去除途径的含锑量总和低于溶液中锑的去除量,可能是膜上吸附的未完全洗脱下来,或者在电化学电解过程中产生沉淀,并吸附于容器表面或导管中,因为含量少而无法收集. 还有逸出的  $SbH_3$  在加热的过程中可能并未完全沉积,因为加热温度偏低时  $SbH_3$  难以

分解,而加热温度偏高时已沉积的金属 Sb 可能会挥发而损失( 金属 Sb 熔点仅为  $730^{\circ}C$  ) . 因此,溶液中的 Sb 被去除后的精确去向有待于  $SbH_3$  分解-金属 Sb 沉积的方法的改进.

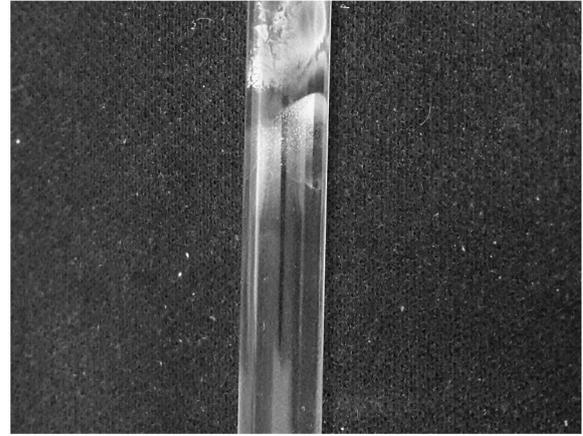


图 7 石英管中沉积的锑

Fig. 7 Antimony deposited in quartz tube

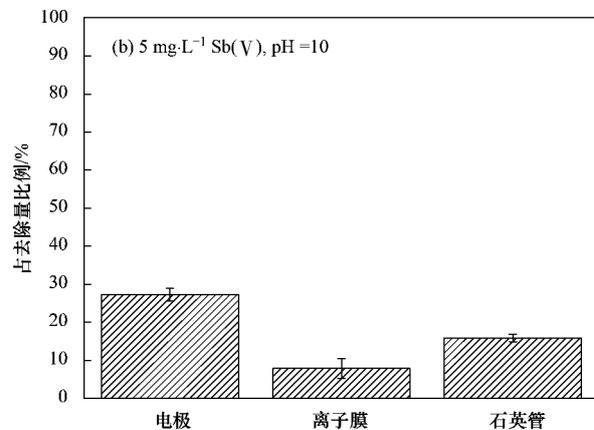
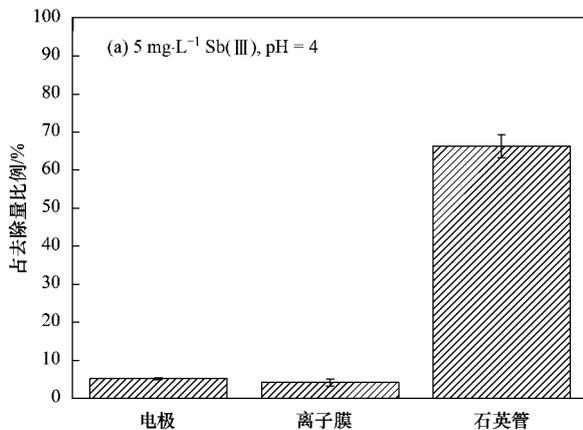


图 8 3 种方式对 Sb( III) 和 Sb( V) 去除的贡献

Fig. 8 Contributions of three ways to the removal of Sb( III) and Sb( V)

#### 4 结论

(1) 水溶液中的锑元素可以采用电解水产生生活泼态氢与锑反应生成锑化氢气体的方法进行去除.

(2) Sb( III) 的最优去除条件为酸性条件. 与石墨和钨电极相比,铅电极的处理效果最佳.

(3) 生成  $SbH_3$  为电化学氢化物发生法去除 Sb( III) 的主要途径,而不是 Sb( V) 去掉的主要途径. 收集从溶液中脱除的  $SbH_3$  气体并加热分解可达到回收金属锑的目的,自然界有氧水环境中 Sb 的主要存在形式是 Sb( V) ,因此对 Sb( V) 的去除并回收需要一个预还原为 Sb( III) 的处理过程.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 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.
- [ 2 ] He M C. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area , Hunan , China [J]. Environmental Geochemistry and Health , 2007 , 29( 3) : 209-219.
- [ 3 ] 刘碧君,吴丰昌,邓秋静,等. 锡矿山矿区和贵阳市人发中锑、砷和汞的污染特征[J]. 环境科学, 2009 , 30( 3) : 907-912.
- [ 4 ] 朱静,郭建阳,王立英,等. 锑的环境地球化学研究进展概述[J]. 地球与环境, 2010 , 38( 1) : 109-116.
- [ 5 ] 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.
- [6] Ashley P M, Craw D, Graham B P, *et al.* Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, **77**(1): 1-14.
- [7] 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.
- [8] 王素娟, 杨爱江, 吴永贵, 等. 锑矿采选固废与冶炼废渣的化学特性及重金属溶出特性[J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(6): 41-45.
- [9] 孙蕾, 黄懿, 胡军, 等. 工业废水中锑污染物排放标准制定的原则与依据[J]. *中国环境监测*, 2009, **25**(6): 54-58.
- [10] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [11] 项萌, 张国平, 李玲, 等. 广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 266-272.
- [12] Li J N, Wei Y, Zhao L, *et al.* Bioaccessibility of antimony and arsenic in highly polluted soils of the mine area and health risk assessment associated with oral ingestion exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **110**: 308-315.
- [13] Wu F C, Fu Z Y, Liu B J, *et al.* Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3344-3351.
- [14] 杜军. 锑矿选矿尾矿废水的处理研究[J]. *甘肃有色金属*, 1995, (4): 32-35.
- [15] 顾会明. 模拟锑矿废水的吸附处理技术[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2008.
- [16] 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.
- [17] 张燕, 庞志华, 雷育涛, 等. 混凝沉淀法处理锑离子的影响因素及动力学研究[J]. *安全与环境学报*, 2013, **13**(3): 50-53.
- [18] 李小娇. 微生物处理锑矿废水技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2011.
- [19] 李双双, 戴友芝, 罗春香, 等. 锑在水中的形态变化及除锑技术现状[J]. *化工环保*, 2009, **29**(2): 131-134.
- [20] Turygin V V, Tomilov A P, Berezkin M Y, *et al.* Synthesis of volatile inorganic hydrides by electrochemical method [J]. *Inorganic Materials*, 2010, **46**(13): 1459-1478.
- [21] Bejan D, Bunce N J. Electrochemical reduction of As(III) and As(V) in acidic and basic solutions [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, **33**(6): 483-489.
- [22] 严德忠, 万体智. 氢化物-石墨炉原位富集原子吸收光谱法测定痕量锑[J]. *光谱实验室*, 1997, **14**(4): 34-39.
- [23] 杨秀琳. 原子荧光光谱法测定水中的痕量砷、硒、汞[J]. *化学分析计量*, 2004, **13**(1): 32-34.
- [24] Bergmann M E, Koparal A S. Electrochemical antimony removal from accumulator acid: results from removal trials in laboratory cells[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 59-65.
- [25] 张王兵. 电化学氢化物发生技术的研究与应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.