

水体中无机锑的电解去除效率研究

柳凤娟^{1,2}, 张国平², 陈京晶², 余乐正¹

(1. 贵州师范学院化学与生命科学学院, 贵州贵阳 550018;

2. 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, 贵州贵阳 550081)

[摘要] 采用离子交换膜电解装置和非隔离电解槽处理含锑模拟废水, 阴、阳电极分别为铅和石墨, 探讨电解处理 2.5 h 后 Sb(Ⅲ) 和 Sb(Ⅴ) 的去除率及残余浓度。结果表明, 有离子交换膜隔离时, Sb(Ⅲ)、Sb(Ⅴ) 去除率分别为 93.68%、95.65%; 非隔离电解时, Sb(Ⅲ) 去除率约为 54.71%, 而 Sb(Ⅴ) 去除率仅为 8.9%。使用 1% 抗坏血酸还原后, 非隔离电解时 Sb(Ⅲ)、Sb(Ⅴ) 去除率可分别达到 75.9%、82.01%。非隔离电解也能有效控制废液中锑质量浓度在 0.5 mg/L 以下。适当增加阴极电解面积, 可进一步提高锑的去除率、降低废水中锑的残余浓度。

[关键词] 锑去除; 电化学还原; 非隔离电解; 抗坏血酸

[中图分类号] X703; P747.3 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2018)05-0075-04

Research on the removing efficiency of inorganic antimony from water bodies by electrolysis method

Liu Fengjuan^{1,2}, Zhang Guoping², Chen Jingjing², Yu Lezheng¹

(1. School of Chemistry and Life Sciences, Guizhou Education University,

Guiyang 550018, China; 2. National Key Laboratory of Environmental Geochemistry,

Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: An ionic exchange membrane electrolysis device and a non-isolated electrolysis tank have been used for the treatment of simulated antimony-containing wastewater. The negative electrode and positive electrode are antimony and graphite, respectively. The removing rates and residual concentrations of Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ) after being electrolytically treated for 2.5 h are discussed. The results show that in the presence of ionic exchange membrane isolation, the removing rates of Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ) are 93.68% and 95.65%, respectively. In the case of non-isolated electrolysis, the removing rate of Sb(Ⅲ) is 54.71%, while the removing rate of Sb(Ⅴ) is only 8.9%. After using 1% of ascorbic acid for pre-reduction, in the case of non-isolated electrolysis, the removing rates of Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ) can reach 75.9% and 82.01%, respectively. Non-isolated electrolysis can also effectively control Sb concentration in the waste liquid to lower than 0.5 mg/L. Increasing the cathode electrolysis area appropriately can further improve the antimony removing rate, and lower the residual concentration in wastewater.

Key words: antimony removal; electrochemical reduction; non-isolated electrolysis; ascorbic acid

我国是锑储量大国, 锑的开采和冶炼造成周边环境锑含量远高于背景值^[1]。而且, 锑和锑的化合物对人体都有毒性, 已被欧盟(EU)和美国环保局(USEPA)列为重点控制污染物^[2], 我国最新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中, 总锑最高允许质量浓度是 5 μg/L。

锑的去除可以采用传统的沉淀法以及近年来涌现的蒸发回收、离子交换、膜分离、电解还原、分类沉

淀、萃取冶金和选择性吸附等方法^[3]。其中, 电解还原法因在锑的地球化学循环中具有一步清洁的潜在可能性引起了广泛地关注^[3]。在电解反应装置中, 为防止阴、阳电极产生的气体混合, 一般都采取物理隔离的方式隔绝气体的接触, 如玻璃砂芯和离子交换膜等^[4]。如果电解产生的气体接触没有潜在的危险性, 且不考虑气体产物的收集, 那么非隔离式电解装置因其投入和维护成本低廉更具优势, 所以电解治

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21305096); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2014]2134 号); 贵州省普通本科高等学校青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2016]219)

金时多采用此类装置^[2]。但研究者对砷、锑元素的电化学还原研究表明非隔离时砷、锑电解效率显著降低^[4],甚至不能从电解液中还原去除^[2]。

研究者对于砷、锑在非隔离式电解装置中电化学还原效率较低给出的解释是电解液中部分 As()或 Sb()在阳极氧化为 As()或 Sb(),而 As()或 Sb()不能在阴极还原^[2,5]。事实上,锑作为一种过渡金属,本身具有较强的电负性,能够通过金属-酸还原体系生成 SbH₃,电解时具有和 H⁺竞争电子而被还原的能力^[6],且有研究表明采用中性缓冲电解液及氢超电势较高的 Pb 电极有利于 Sb()转变成 SbH₃ 而从溶液中分离,不过, Sb()几乎不能被还原生成 SbH₃^[4,7]。应该说,采用非隔离式电解装置来还原去除溶液中的无机锑,尤其是 Sb()是理论可行的。为进一步阐明离子交换膜和元素价态对去除结果的影响,实验中采用非隔离式和离子交换膜式两种电解装置处理 Sb()和 Sb(),比较两类装置的去除效率以初步揭示无机锑电化学还原去除机理。

当 Sb()或 Sb()在极低质量浓度(μg/L 甚或 ng/L)时,对其进行精确检测是论证电解效率的关键^[7]。因此,实验中采用技术日趋完善的原子荧光光度法来进行检测^[8]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电解操作均采用 0.30 A 恒电流,由直流稳压电源 TPR3010S(深圳市安泰信电子有限公司,30V/10A)提供。离子交换膜电解装置包含两个圆柱形电解室,总容量 90 mL,单室容量 45 mL,详情可参考[9]。非隔离电解在容量约为 150 mL 的锥形瓶中进行,带有孔胶塞以固定电极。阳极为直径 5 mm 石墨棒;阴极为纯铅丝,直径 2 mm。电解反应器置于可调速磁力搅拌器上,通过电解槽中的搅拌子充分混合电解液。整个电解过程在通风橱内进行,气体产物直接通过通风橱排出,不另作收集装置。

称取 0.274 3 g 酒石酸锑钾(KSbC₄H₄O₇)和 35.52 g 无水硫酸钠,用超纯水溶解定容至 250 mL,配成 400 mg/L 的 Sb()储备液;称取 0.215 9 g 六羟基锑酸钾(H₆KO₆Sb),溶于 10 mL 浓 HCl 中并定容至 100 mL,配成 1 000 mg/L 的 Sb()储备液,并以 5% HCl 溶液稀释为 100 mg/L 备用。含锑废液(5 mg/L 或 1 mg/L)由超纯水按比例稀释储备液配制。原子荧光光度仪检测时所用标准溶液由超纯水稀释锑单元素标准物质

(100 μg/mL,由中国计量科学研究院)配制。实验用水均为超纯水(Milli-Q,电阻率为 18.3 MΩ·cm),试剂纯度均为分析纯及以上,氢氧化钠和盐酸为优级纯。阳离子交换膜购自浙江千秋公司。

1.2 实验步骤

实验前用砂纸打磨 Pb 电极,并用超纯水冲洗阴、阳电极,放入电解器中,电极固定时尽量使两电极垂直靠近。离子交换膜在使用前用超纯水浸泡过夜,使用后浸泡在超纯水中。电解时间统一为 2.5 h,分别于电解前和电解开始后不同时间取样,每次取样 250 μL 样品于 25 mL 容量瓶中待测,初始和最后两次取样则取平行双样。

锑含量检测采用氢化物发生-原子荧光分光光度法(HG-AFS)(AFS-2202E,北京海光仪器公司)。AFS 仪器工作条件设置见表 1。

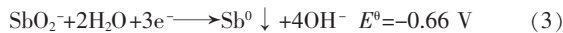
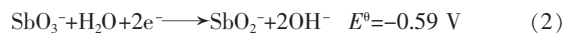
项目	参数	项目	参数
元素	A 道:As	原子化器高度/mm	8
	B 道:Sb	读数时间/s	10
B 道总灯电流/mA	40	延迟时间/s	1
B 道辅助灯电流/mA	20	测量方法	标准曲线
载气流量/(mL·min ⁻¹)	300	读数方式	峰面积
屏蔽气流量/(mL·min ⁻¹)	800	光电倍增管 负高压(PMT)/V	240

标准曲线绘制及样品测定的具体操作详见[9]。根据开始前和电解 2.5 h 后的浓度差计算去除率。

2 结果与讨论

2.1 离子交换膜电解槽去除率

由于采用恒电流电解,且锑含量较低,所以电解的主反应是水分子的电解。因离子交换膜阻隔阴、阳极电解液混合,所以电解开始后几分钟内 pH 试纸测得阴极电解室呈碱性、阳极电解室呈酸性,且随反应进行趋向强碱性和强酸性,这与陈京晶等^[9]的实验结果较为一致。虽然含 Sb()电解液因配制过程中引入低浓度 HCl 呈现酸性,但电解后 10 min 内即呈现碱性。整个电解过程主要在碱性条件下进行,结果表明在不调节电解液 pH 时,电解反应也能够控制出水锑质量浓度低于 0.5 mg/L,锑残余量达到工业废水的排放标准^[10]。电解过程中主要的反应如下:



Sb()和 Sb()在离子交换膜电解槽的去除率见表 2。

表 2 Sb(III)和 Sb(V)在离子交换膜电解槽的去除率

锑价态	初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	阴极电解液	阳极电解液	电流强度/A	阴极长度/cm	去除率/%
Sb(III)	4.68±0.14	0.0125 mol/L Na ₂ SO ₄	0.2 mol/L Na ₂ SO ₄	0.30	32.5	93.68±0.61
Sb(V)	4.47±0.08	0.033 mol/L HCl	0.2 mol/L Na ₂ SO ₄	0.30	32.5	95.65±1.65

电化学氢化物发生技术所用电解液通常呈酸性^[4],陈京晶等^[9]利用电化学氢化物发生法处理含锑废水时也发现酸性(pH=4)电解时去除率最高。不过,锑在电解冶炼中多采用碱性电解液^[11],表 2 也证实碱性电解锑同样有很好的去除率,Sb(III)和 Sb(V)在两次平行试验中的平均去除率分别为 93.68%和 95.65%,但去除途径可能会有所差异。大部分氢化物元素在碱性介质中不易生成氢化物,张王兵^[4]利用氢化物发生技术与原子荧光偶联时也发现锑在碱性介质中基本得不到氢化物的响应信号,可见,除了初始启动期间,反应(5)并不是整个电解过程的主要反应。



通常,以 SbH₃ 逸出沉积于电极或吸附于离子交换膜及电解槽壁上为 Sb 的主要去向^[9]。无论锑哪种去向占据主导,在合适的电解条件下,有离子交换膜电解时 Sb(III)和 Sb(V)的去除率都达到了 90%以上,阴、阳电解液进行 pH 中和后即能实现一步达标排放。

2.2 非离子交换膜电解槽去除率

相较于隔离式电解槽,非隔离式电解装置易于运行和维护,且能降低电压,电解冶金时通常采用此类设备^[12]。Sb(III)、Sb(V)溶液随电解时间的浓度变化见图 1。

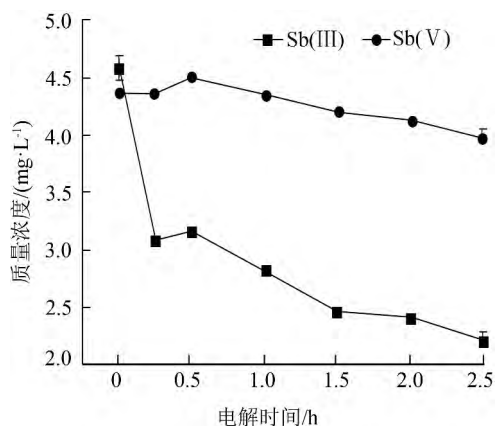


图 1 Sb(III)、Sb(V)溶液随电解时间的浓度变化

由图 1 可知,尽管有研究人员认为非隔离电解时,阳极产生的 O₂ 可能会氧化溶液中 Sb(III)或干扰阴极还原,但试验结果表明,非隔离电解同样可以去除 Sb(III),两次平行试验去除率为 54.71%±4.24%。不过,非隔离电解不能有效去除 Sb(V),电解 2.5 h

后去除率仅为 8.9%。造成这种低去除率的原因一方面是由于低浓度时 Sb(III)、Sb(V)氧化还原电位低于析氢电位,使得阴极上主要产生氢气^[13],Sb(V)的还原效率很低;另一方面,没有还原剂存在时,生成的 Sb(III)可能会被阳极新生成的活性氧重新氧化为 Sb(V),或者直接被阳极氧化为 Sb(V)而未能从溶液中分离^[2]。

2.3 1%抗坏血酸预还原下电解去除效果

在 2.1 和 2.2 中,Sb(III)都有较为显著的去除效果,但是 Sb(V)在非隔离电解时几乎没有变化。而且,阳离子交换膜隔离电解时 Sb(III)和 Sb(V)的最终产物组成也会有较大差异^[9]。Sb(V)具有更高的氢化物生成效率^[3],但 Sb(V)在常温下易氧化为 Sb(III)^[14],所以,有必要加入一种预还原剂来保持锑溶液为 Sb(V)状态,此种处理可以间接考察氢化物气体生成和去除率的关系。试验选择抗坏血酸作为预还原剂,因其是原子荧光光度法测定砷、锑等元素时常用的预还原剂,既能保持溶液呈 Sb(V)状态,又不会为后续检测引入新的杂质。预还原后非隔离电解除锑的效果见图 2。

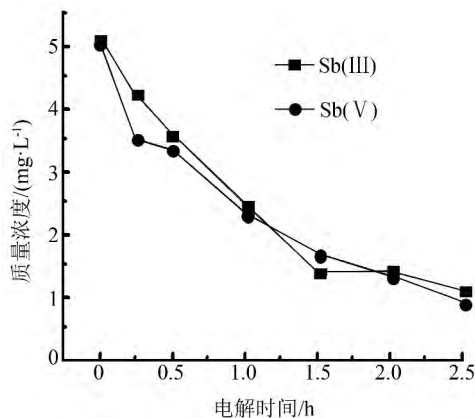


图 2 预还原后非隔离电解除锑的效果

由图 2 可知,抗坏血酸预处理对非隔离电解除锑起显著促进作用,在相似的阴极反应面积上,两次平行处理 Sb(III)的去除率为 75.9%±2.77%,Sb(V)预还原后去除率为 82.01%。预处理后去除率升高的结果与前期研究者^[2]“因 Sb(III)较易氧化为 Sb(V),在电解时如不使用离子交换膜将电解液隔离,将会有部分 Sb(III)在阳极氧化而降低电解效率”的设想相吻合,因为抗坏血酸的存在抵消或阻止了这种氧化作用。

2.4 非离子交换膜电解槽对 Sb(III) 溶液的去除率

图 2 表明,适当控制电解运行条件,非隔离式电解装置能够在 2.5 h 内把 Sb(III) 从 5 mg/L 降低到 1 mg/L。若以从溶液中除去锑为目标,溶液中的最终残余浓度比去除率和去除量更有意义,因而有必要探讨非隔离式电解装置是否具有进一步去除 Sb(III) 的能力。直接选用 1 mg/L 的 Sb(III) 进一步电解,三次试验所用铅丝长度不同,结果见图 3。

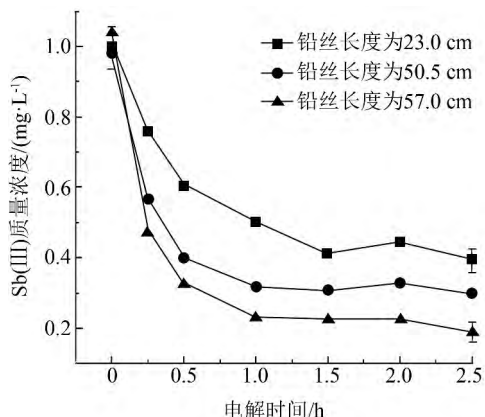


图 3 含 1% 抗坏血酸的 Sb(III) 溶液浓度变化

由图 3 可知,非隔离式电解槽具有把 Sb(III) 质量浓度降低到 0.5 mg/L 及以下的能力。同时,增加阴极铅丝长度——即增加阴极反应面积可提高总锑去除率、降低溶液中残余浓度。三次试验 Sb(III) 去除率为 70.72%±0.11%,与 5 mg/L Sb(III) 非隔离电解 2.5 h 的去除率相似。

2.5 能耗问题及应用展望

电流效率见式(1)。

$$\eta = m \div M \times 100\% = m' \div (I \cdot t \cdot k) \times 100\% \quad (1)$$

式中: m ——实际产物质量, g;

M ——按法拉第定律获得的产物质量, g;

I ——电流, A;

t ——通电时间, h;

k ——电化当量, g/(A·h)。

因为 SbH_3 是一种共价化合物,理论上电解时生成的两种元素的原子态通过共价键形成^[4],所以 Sb(III) 和 Sb(V) 无论以哪种终产物去除,价数变化一律计为 3、5。据此,非隔离除锑时最大电流效率为 0.059 5%,离子膜隔离时 Sb(III) 和 Sb(V) 时最大电流效率是 0.015 6% 和 0.025 3%。不过,鉴于非隔离电解时石墨溶解后颗粒碳可能具有的吸附性,以及陈京晶等^[9]所证实的离子交换膜也吸附了部分锑的这一事实,电流效率还要低于此值。

制约电化学技术应用的主要问题就是能耗,电

解冶金为了提高电流效率,通常都要求合适的金属离子浓度, S. A. Awe 等^[13]在研究从碱性硫化物溶液中电解冶炼锑时发现,锑初始质量浓度从 25 g/L 提高到 45 g/L 可使电流效率提高 18%, M. E. Bergmann 等^[2]从蓄电池酸性废液中回收锑时也表明提高锑浓度可大幅度提高电流效率。不过,电化学还原 5 mg/L 或 1 mg/L 的锑时,电流效率提高的潜力非常有限。早在 1973 年 A. T. Kuhn 等^[15]从稀释溶液中电化学除锑时就指出,电化学除锑时存在一个“下限值”,很难将溶液中 Sb 质量浓度降低到 5 mg/L 以下。这是因为低电位还原时还原生成的金属锑易于再溶解,而高电位还原则伴随电流的产生及析氢副反应的发生从而大幅降低电流效率。M. E. Bergmann 等^[2]从蓄电池废液中电解除锑时从 5 mg/L 降到 0.15 mg/L 的电流效率约为 0.000 02%~0.001%。在电化学方法中,电絮凝更适合除锑,能够控制锑的残余量达到 $\mu\text{g/L}$ 级别^[16]。不过,锑作为一种战略资源和有毒元素^[11],更有远景的处理方式必定是回收而非仅仅去除,何况许多去除方式:如吸附、电絮凝、沉淀等只是实现了锑的转移,仍需后续处理。所以,电解技术作为湿法冶炼锑的主要方式,无论是沉积于阴极还是生成氢化物,都能实现锑从废水中的彻底清洁和回收。鉴于能耗问题,倘若在生产实践中能够与产氢、产氧、产碱等工艺目标结合则更有应用远景。

3 结论

(1)膜电解能够有效除锑,初始质量浓度约为 5 mg/L 的 Sb(III) 和 Sb(V) 去除率可达 90% 以上,做到一步清洁达标。

(2)非隔离电解也能去除低浓度 Sb(III),在还原剂抗坏血酸作用下,初始质量浓度为 5 mg/L 和 1 mg/L 时 Sb(III) 去除率可达 70% 以上,增加反应时间和阴极反应面积能够提高去除率。

(3)非隔离电解不能显著去除 Sb(V),需经过 1% 抗坏血酸预还原为 Sb(III) 才有明显的去除效果。

参考文献

- [1] 严梅君. 柴达木盆地盐湖岩芯痕量锑的分析及其分布行为[D]. 成都:成都理工大学,2009.
- [2] Bergmann M E, Kopal A S. Electrochemical antimony removal from accumulator acid: Results from removal trials in laboratory cells[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196(12): 59-65.

(下转第 83 页)

