



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210056 中图分类号 X703 文献标识码 A

胡墨浓, 吴慧英, 谢靖, 等. 铁氧化物/活性炭对饮用水中 Sb(V) 的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 368-379. [HU Monong, WU Huiying, XIE Jing, et al. Adsorption performance and mechanism of iron oxide/activated carbon on Sb(V) in drinking water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 368-379.]

铁氧化物/活性炭对饮用水中 Sb(V) 的吸附性能及机理

胡墨浓¹, 吴慧英^{1,✉}, 谢靖², 陈培清²

1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410000; 2. 益阳市自来水有限公司, 益阳 413000

摘要 采用液相沉积法制备了铁氧化物/活性炭复合材料(Fe₂O₃@AC), 通过单因素实验和正交实验优化了材料的制备条件, 使用 SEM、FTIR、XRD、XPS 等分析方法对材料的形貌和性质进行了表征分析, 通过吸附实验探究了 Fe₂O₃@AC 吸附除锑的效果及影响因素, 并进一步对吸附除锑的机理进行了深入探讨。结果表明: 最佳制备条件为纯水:乙醇=4:1, Fe²⁺:Fe³⁺=1:1, 总铁浓度为 0.594 mol·L⁻¹, 制备液 pH=1.88。Fe₂O₃@AC 吸附除锑的能力较其他金属基材料和活性炭有明显提高, 锑原水质量浓度为 38 μg·L⁻¹, Fe₂O₃@AC 投加量为 0.08 g·L⁻¹, 吸附平衡后水中锑的去除率达 97%, 剩余锑质量浓度为 1.06 μg·L⁻¹, 满足国家饮用水卫生标准要求。微观表征显示铁氧化物颗粒成功负载于活性炭上, 且铁氧化物晶体的结构完好。吸附反应符合准二级动力学和 Langmuir 等温模型, 吸附反应以单层化学吸附为主, 吸附类型为液膜扩散, 颗粒内扩散, 质量扩散的叠加形式。吸附方式为共沉淀, 及溶解态锑与固相铁氧化物形成络合物, 参与反应的官能团为—OH、—COOH、—Fe—OH、—Fe—O—Fe。

关键词 铁氧化合物; 活性炭; 吸附; 除锑

锑污染是湖南省资江流域典型水体污染问题。锑具有破坏 DNA 并改变细胞内 mRNA 水平、影响体内酶和器官运转的危害, 对人体毒性较大^[1]。我国长期以来的锑矿采选冶炼带来了较严重的水环境污染^[2]。严重影响了当地生态环境以及周边地区居民的身体健康^[3]。因而去除水体中过量的锑十分必要。目前已有的除锑方法主要有:吸附法^[4-7]、混凝沉淀法^[8-9]、电化学法^[10-11]、膜过滤法^[12-13]、离子交换法等^[14-15]。

水体净化中最常用的吸附材料是碳材料。NAVARRO 等^[16]在使用活性炭吸附铜离子电解液中的锑时发现活性炭在水中含有带正电的表面基团, 推测活性炭吸附金属离子的机理为静电作用。SALAM 等^[17]在研究合成多壁碳管吸附锑的干扰因素和机理时, 认为 Sb(III) 在碳管上的吸附机制为液膜扩散和进一步的颗粒内扩散。虽然碳材料对 Sb 有一定的吸附效果, 但对于 Sb 质量浓度较低的水体处理效果一般, 难以达到水质标准要求, 而金属基材料对 Sb 的吸附效果更好。QI 等^[18]合成了 Ce-Fe₃O₄ 复合材料并对 Sb 进行的吸附实验取得了较好的效果。SHAN 等^[19]使用赤铁矿颗粒对 Sb 进行处理, 吸附容量达到了 36.7 mg·g⁻¹。除铁基材料外还有其他金属材料应用于锑的吸附, 如

收稿日期: 2022-10-12; 录用日期: 2023-01-15

基金项目: 湖南创新型省份建设专项经费资助项目(2019SK2281)

第一作者: 胡墨浓(1999—), 男, 硕士研究生, 779351270@qq.com; ✉通信作者: 吴慧英(1967—), 女, 博士, 副教授, wuhuiying03@126.com

活性氧化铝对锑也有较好的吸附去除效果^[20], 锰氧化物^[21], 镍铁氧化物复合材料^[22]、钴氧化物对水中锑吸附效果都较好^[23], 可达饮用水标准。但这些金属基材料吸附除锑都存在一些缺点, 如部分金属材料具有磁性易团聚不易分散^[24], 有些金属具有毒性对水体安全有影响。而将金属材料与活性炭结合制成复合材料用于吸附除锑是不错的选择。LUO 等^[25]使用活性炭负载氧化锆去除水中锑, 在 pH=7 时复合材料对 Sb(III) 和 Sb(V) 的最大吸附容量为 70.83 mg·g⁻¹ 和 57.17 mg·g⁻¹。YU 等^[26]使用 FeCl₃ 改性颗粒活性炭, 在 pH=7.0、温度 25 °C 的条件下对 Sb 的去除效果是普通活性炭的 3.5 倍。但上述研究尚未对复合材料的除锑机理进行深入的探讨, 且氧化锆不经济、在饮用水中还存在安全隐患。

基于此, 本研究采用共沉淀法将将水处理中常用且经济、安全的铁氧化物负载于颗粒活性炭上制成复合吸附材料用于去除水中锑, 并对复合材料的理化特性进行了分析表征, 深入探究了其对锑的吸附机理, 以期对锑微污染水体的饮用水除锑提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

锑元素标准溶液 (500 mg·L⁻¹ Sb(V)) 由国家钢铁材料测试中心提供。硼氢化钾 (优级纯) 由科密欧公司生产。其他试剂如活性炭、焦锑酸钾 (本实验 Sb 均由此药剂配制成 Sb(V))、氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、各类铁盐等均由国药集团提供。活性炭为椰壳炭, 过 30~50 目筛, 用去离子水清洗数次, 洗去表面的灰分和杂质, 烘干至恒重。

1.2 材料制备

采用液相沉积法制备复合材料。称取一定量的二价与三价铁盐溶于 100 mL 的溶剂中, 溶剂由水与乙醇组成, 使用磁力搅拌至铁盐溶解后加入 5 g 活性炭 (提前用硝酸处理并洗净烘干) 并滴入 NaOH 溶液调整 pH, 持续搅拌一段时间后放入烘箱静置一段时间使材料陈化, 待反应完全后取出材料用纯水冲洗掉多余物质, 后置于烘箱内干燥即得铁氧化物/活性炭复合吸附材料 (Fe₂O₃@AC)。

1.3 分析方法

采用 AFS-8220 型原子荧光光度计测量锑的质量浓度。用扫描电子显微镜 SEM(MIRA LMS) 观察相关材料表面的形貌特征。运用傅里叶红外光谱仪 (赛默飞 Niolet iN10) 和 X 射线衍射仪 (Ultima IV) 表征相关材料所含的官能团与化学键等微观性质。

1.4 吸附实验

配置一定质量浓度的锑原水后, 取 100 mL 锑原水和一定质量的吸附剂装入锥形瓶, 置于水浴振荡器中, 调节速率 120 r·min⁻¹、温度 25 °C, 必要时使用盐酸和 NaOH 调节 pH, 反应一段时间后用注射器抽取上清液并用孔径为 22 μm 的滤膜过滤, 使用原子荧光光度计测量水中锑的剩余的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 Fe₂O₃@AC 材料制备过程各因素对除锑效果的影响

本研究分别探讨了在 Fe₂O₃@AC 材料制备过程中所用溶剂组成比例、二价铁与三价铁比例及总铁浓度、制备液 pH 等对所制得的复合材料吸附除锑效果的影响, 实验中吸附剂投加量为 0.1 g·L⁻¹, 原水锑质量浓度为 38 μg·L⁻¹, 原水体积为 100 mL, pH=7.5, 吸附时间 240 min。

考虑到乙醇作为有机溶剂时具有改变材料界面结构, 控制材料一定程度的膨胀或收缩作用^[27]。本实验以纯水和乙醇按照不同比例配置制备溶剂, 以探讨制备过程中不同溶剂组成比例对 Fe₂O₃@AC 吸附除锑效果的影响。所用纯水:乙醇体积比分别为 1:4、2:3、3:2、4:1、5:0, 将制备的吸附材料进行吸附锑的实验, 结果如图 1(a)。纯水:乙醇体积比为 4:1 时 Fe₂O₃@AC 除锑效果最好。

这是因为乙醇作为溶剂对材料的结构与铁氧化物的晶型具有修饰作用,可在铁氧化物晶核生成后的颗粒生长过程中产生螯合作用进而抑制其生长的过大,形成粒径分布较为均匀的铁氧化物颗粒,拥有更好的吸附结构^[28]。乙醇比例进一步升高后吸附效果则会降低,推测是因为水含量减少使铁盐的溶解性受影响,在调节 pH 时容易迅速形成沉淀堵塞活性炭的孔隙,反而不利于其吸附性能。

由于材料制备的共沉淀反应过程中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比对于颗粒的组成、形貌、磁性均有影响^[29]。当 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比分别为 0.3、0.5、1、2、3 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 除锑效果如图 1(b) 所示。含有不同 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比的复合材料除锑效果有所不同, $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比为 1:1 时吸附材料除锑效果最好。有研究表明,当 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比值较小时,共沉淀法生成的铁氧化物颗粒主要由 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ 组成,当 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比值超过 0.7 时,产物的尺寸较为均匀,成分以 Fe_3O_4 为主,且会因 O_2 的存在或 pH 的变化而被氧化为 Fe_2O_3 。本研究表明在 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比为 1:1 时形成的铁氧化物种类和晶型具有最佳除锑效果。

材料制备过程中铁盐的投加量将影响铁氧化物颗粒的生成与负载数量,进而影响对锑的吸附位点数量和吸附效果。在铁盐浓度分别为 0.099、0.198、0.297、0.396、0.495、0.594、0.693 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑的结果如图 1(c) 所示。随着铁盐浓度的升高,锑去除率逐渐增加,铁盐浓度为 0.594 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率达到最高,约为 95%,后续继续增加铁盐浓度反而会使锑的去除率略微

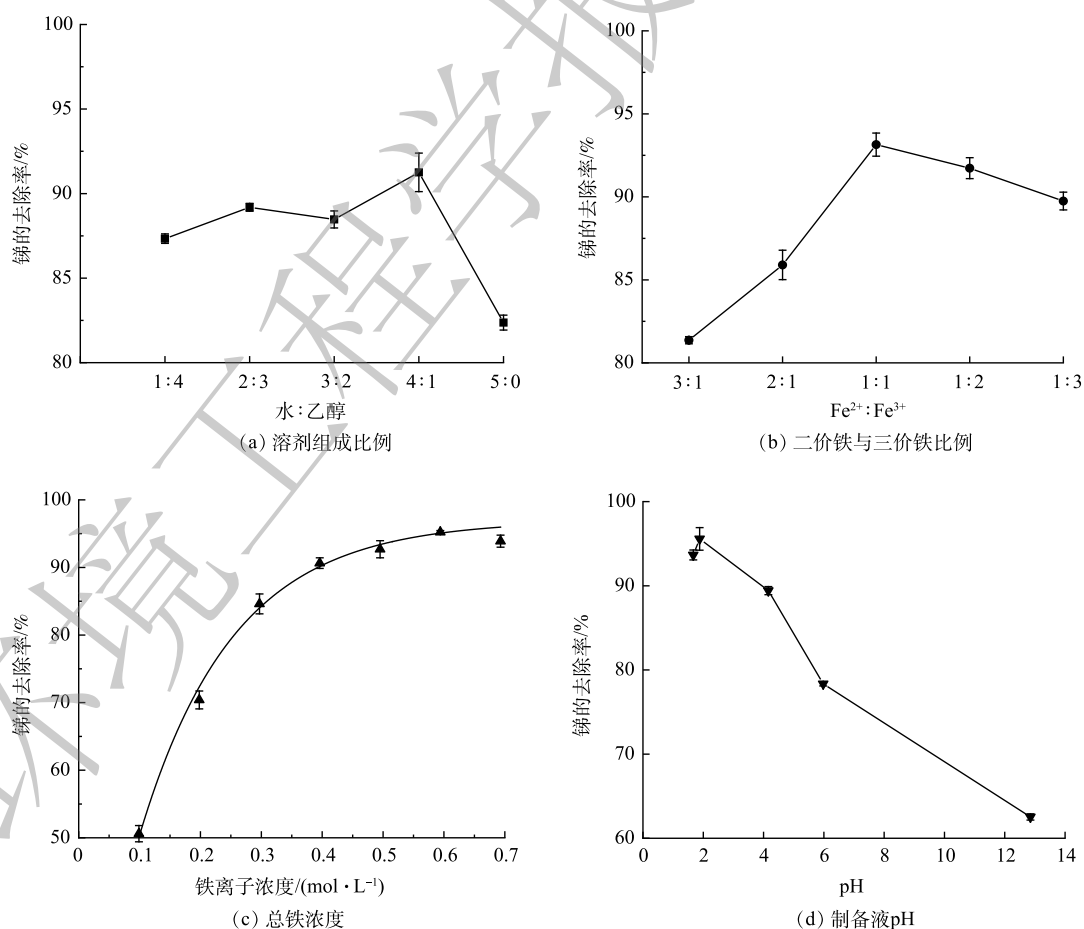


图 1 不同制备条件下的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 对锑的去除率

Fig. 1 Antimony removal rate by $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ under different preparation conditions

下降。这可能是投加量过多导致生成的颗粒过多堵塞了活性炭的孔隙。

活性炭表面的官能团种类和带电特性受环境 pH 的影响较大, 铁氧化物的最终形态成分也与 pH 有关, 并且负载在活性炭上的颗粒的平均粒径与分布范围也与 pH 有关^[30]。为此, 本研究考察了 pH 分别为 1.67、1.88、4.16、5.98、12.85 时 Fe₂O₃@AC 对锑的吸附性能。如图 1(d) 所示, 酸性条件下制备出来的复合材料的除锑效果优于碱性条件, 推测可能是酸性条件下活性炭表面的官能团以羧基和酚羟基为主, 这些官能团有助于锑的吸附, 且低 pH 下铁氧化物的形态也优于高 pH。当 pH=1.88 时除锑效果最佳。

综上所述, 本研究制备 Fe₂O₃@AC 复合吸附材料的最佳制备条件为: 溶剂采用纯水:乙醇体积比 4:1, 制备用铁盐采用 Fe²⁺:Fe³⁺摩尔比 1:1, 总铁浓度为 0.594 mol·L⁻¹, 制备液 pH=1.88。该条件下制备得到的 Fe₂O₃@AC 呈黑褐色, 粒径为 0.35~0.6 mm, 总比表面积为 883 m²·g⁻¹, 总孔隙为 0.548 cm³·g⁻¹, 孔结构以毛细孔为主。本研究所得 Fe₂O₃@AC 对 Sb(V) 的最大吸附容量为 1.79 mmol·g⁻¹。有研究表明, 其他材料对 Sb(V) 吸附容量为: 赤铁矿^[19]为 0.3 mmol·g⁻¹, FeOOH^[6]为 0.83 mmol·g⁻¹, MnO₂^[6]为 0.81 mmol·g⁻¹, Co₃O₄@rGO^[23]为 0.47 mmol·g⁻¹, Ce-Fe₃O₄^[18]为 1.03 mmol·g⁻¹, NiFe₂O₄^[22]为 0.76 mmol·g⁻¹, AC 为 0.19 mmol·g⁻¹。通过对比可见, Fe₂O₃@AC 的最大 Sb(V) 吸附容量显著优于其他单一金属氧化物和活性炭。

表 1 Fe₂O₃@AC 优化制备条件的正交表

进一步使用正交实验对材料制备条件进行验证。如表 1 所示, 考虑 4 个因素: 水:乙醇、Fe²⁺:Fe³⁺、铁离子总浓度、pH, 各因素选取三水平。4 个影响因素的最佳指标值分别为 k₃、k₂、k₃、k₂, 对应的最佳制备条件分别为: 水:乙醇=4:1、Fe²⁺:Fe³⁺=1:1、总铁浓度为 0.6 mol·L⁻¹、pH 为 1.9。这与上述单因子实验结果基本一致。极差分析结果表明, 4 因素中铁离子总浓度影响最大, 其次为 Fe²⁺:Fe³⁺和水:乙醇, pH 的影响最小。

2.2 吸附材料的表征与分析

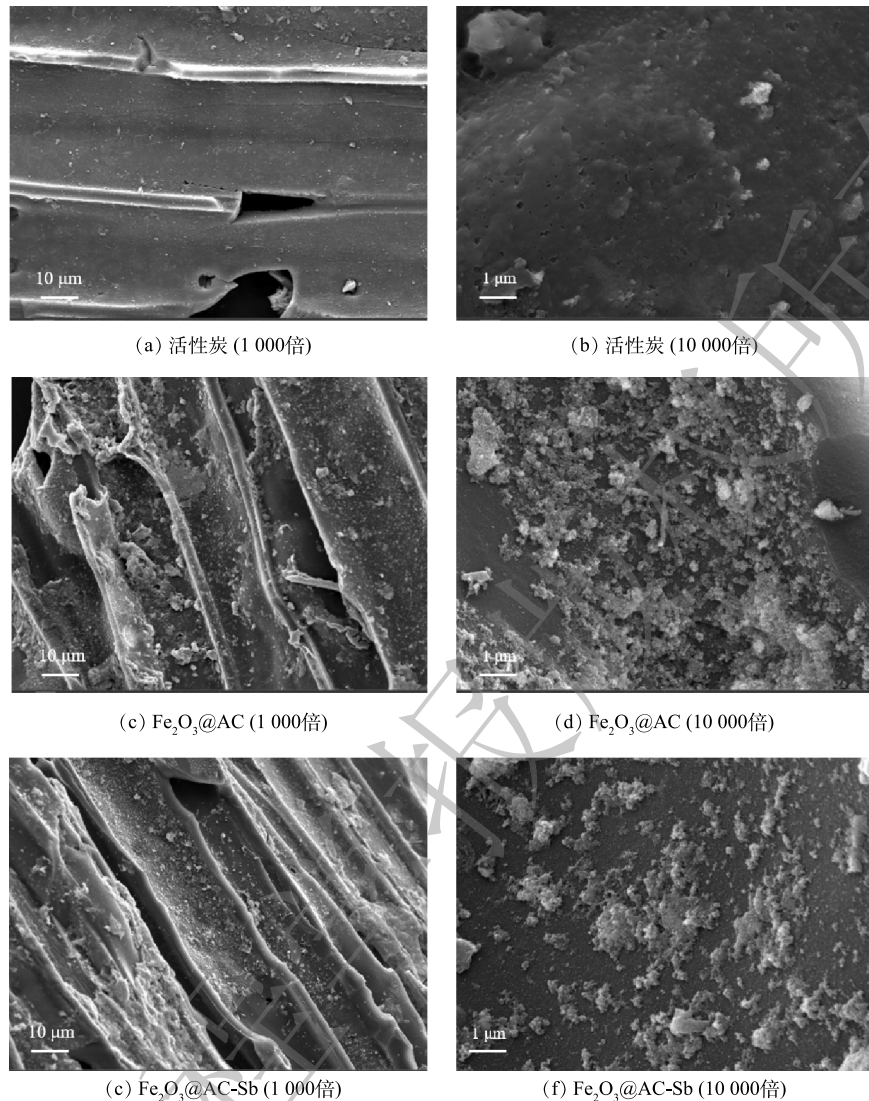
1) SEM 表征分析。活性炭与 Fe₂O₃@AC 表面微观形态的 SEM 表征结果见图 2。普通活性炭表面除少许灰分杂质颗粒外无其他附着物。而经过负载改性后的 Fe₂O₃@AC 表面明显可见大量的铁氧化物颗粒, 总体看呈现不均匀的形态, 且大多数形状为多面体或准球形, 铁氧化物颗粒的尺寸分布较宽。这与后续 XRD 的表征结果一致。此外, 铁氧化物对活性炭表面的覆盖率较高, 且无明显团聚堵塞孔隙的现象, 可以印证本研究在制备过程中对浓度、前体盐比例、溶剂成分等变量的控制较为成功, 生成的颗粒物形状和分散附着均较为良好。吸附反应前后 Fe₂O₃@AC 表面的物质结构没有明显变化, 含量略微减少, 推测可能是表面铁氧化物颗粒在反应过程中有一部分被消耗所致。

2) FTIR 表征分析。铁氧化物粉末、普通活性炭、吸附锑前后铁氧化物/活性炭材料的红外光谱见图 3, 特征峰对比见表 2。由图 3 可见, 在铁氧化物粉末的红外光谱图中存在 412 cm⁻¹ 和 682 cm⁻¹ 处的吸收峰(—Fe—OH 键), 836 cm⁻¹ 处的吸收峰(—Fe—O—Fe 键), 之后位于 1 383、3 333、3 373 cm⁻¹ 处的峰值则是铁氧化物粉末在制备过程中乙醇的加入而加强的—OH 和—OOH 的弯曲和

Table 1 Orthogonal table of optimized Fe₂O₃@AC preparation conditions

编号	水:乙醇	Fe ²⁺ :Fe ³⁺	铁离子浓度/ (mol·L ⁻¹)	pH	锑去除率/ %
1	2:3(1)	2:1(1)	0.2(1)	1.7(1)	62
2	2:3(1)	1:1(2)	0.6(3)	1.9(2)	91
3	2:3(1)	1:2(3)	0.4(2)	4.1(3)	73
4	3:2(2)	2:1(1)	0.6(3)	4.1(3)	79
5	3:2(2)	1:1(2)	0.4(2)	1.7(1)	82
6	3:2(2)	1:2(3)	0.2(1)	1.9(2)	77
7	4:1(3)	2:1(1)	0.4(2)	1.9(2)	85
8	4:1(3)	1:1(2)	0.2(1)	4.1(3)	83
9	4:1(3)	1:2(3)	0.6(3)	1.7(1)	88
k ₁	75.3	75.3	74	77.3	
k ₂	79.3	85.3	80	84.3	
k ₃	85.3	79.3	86	78.3	
极差	10	10	12	7	

注: 表中编号(1)、(2)、(3)为正交实验中各因素选取的水平数。

图2 活性炭和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 的SEM图Fig. 2 SEM images of activated carbon and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$

拉伸震动。普通活性炭粉末的特征峰位于 1586 cm^{-1} 和 3438 cm^{-1} ，代表活性炭表面的—OH与—COOH^[31]。而 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 复合材料代表—Fe—OH键的特征峰位于 411 cm^{-1} 和 679 cm^{-1} 处，—Fe—O—Fe键的特征峰位于 879 cm^{-1} 处，特征峰略微有偏移。而位于 $1257\sim 1586\text{ cm}^{-1}$ 的4个小峰和 3417 cm^{-1} 处的峰值则对应于—OH和—COOH，其来源于活性炭自带的表面羟基和羧基以及铁氧化物负载改性时所带的—OH，因此，峰值相较于单独的铁氧化物粉末和活性炭分布范围更宽。说明铁氧化物已成功负载于活性炭上，并对其表面的物化性质有一定的影响^[32]。

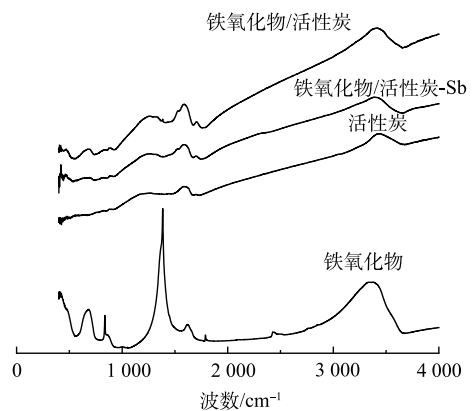
图3 铁氧化物、活性炭、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑前后的FTIR图Fig. 3 FTIR spectra of iron oxide, activated carbon, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ after antimony adsorption

表 2 各材料的 FTIR 特征峰对比

Table 2 Comparison of FTIR characteristic peaks of each material

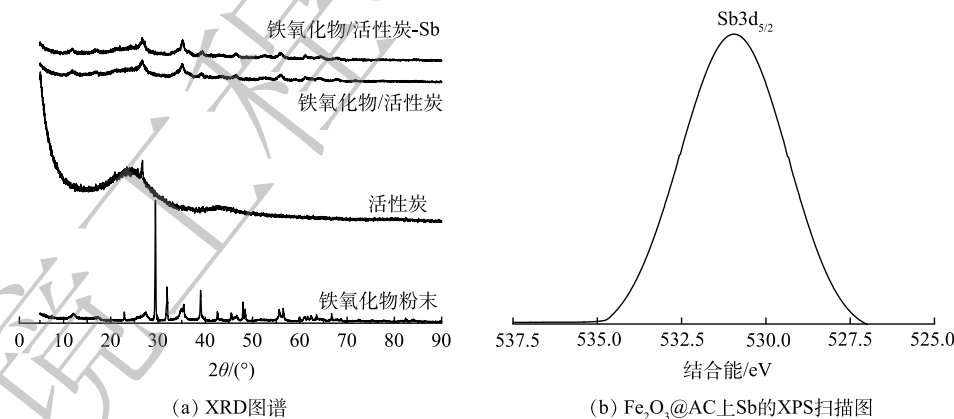
材料	—OH/cm ⁻¹	—OOH/—COOH/cm ⁻¹	—Fe—OH/cm ⁻¹	—Fe—O—Fe/cm ⁻¹
铁氧化物粉末	1 383	3 333, 3 373	412, 682	836
活性炭	1 586	3 438	—	—
Fe ₂ O ₃ @AC	1 257, 1 319, 1 383, 1 586	3 417	411, 679	879
Fe ₂ O ₃ @AC-Sb	1 269, 1 315, 1 383, 1 587	3 382	420, 695	891

3) XRD 与 XPS 分析。采用 X 射线衍射图谱 (XRD) 对吸附材料的微观结构进行表征, 结果如表 3 和图 4(a)。Fe₂O₃@AC 的衍射峰 (存在于 26.66°、35.06°、39.12°、46.22°、56.06°、61.2° 处) 与铁氧化物粉末的衍射峰 (存在于 27.5°、35.38°、39°、47.93°、56.46°、61.64° 处) 很相似, 上述衍射峰分别为 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 反射, 对应于磁铁矿的立方尖晶石结构。说明铁氧化物颗粒负载前后其本身的晶体结构以及纯度并没有被改变, 且已成功负载于活性炭之上。此外, XRD 光谱峰的宽度与颗粒的大小成反比, 即光谱中较宽的峰意味着颗粒尺寸较小^[32]。由图 4(a) 可以明显看出, Fe₂O₃@AC 的铁氧化物特征峰比铁氧化物粉末的铁氧化物特征峰更宽。这说明铁氧化物经过负载后具有了比分散状态时更小的颗粒尺寸, 能更好的分布于活性炭上, 不易堵塞孔隙进而可发挥更好的吸附效果。Fe₂O₃@AC 吸附前后的 XRD 图谱未发生变化, 表明吸附与铁氧化物颗粒表面的锑并不改变铁氧化物颗粒的晶型^[33]。Fe₂O₃@AC 吸附 Sb(V) 后的 XPS 窄扫描如图 4(b) 所示。可见, 检测到 529 eV 处的峰表明 Fe₂O₃@AC 表面存在锑元素, 并且 Sb(V) 已被 Fe₂O₃@AC 吸附。

表 3 XRD 特征峰对比

Table 3 Comparison of XRD characteristic peaks

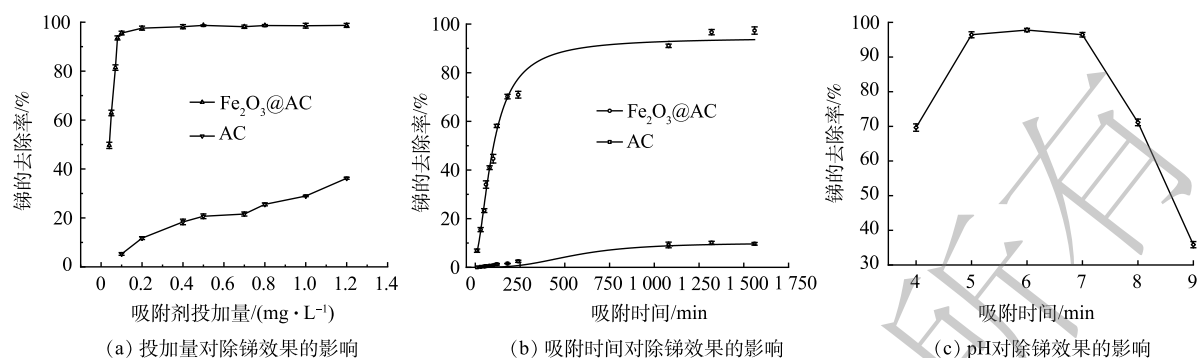
材料	磁铁矿/(°)
铁氧化物/活性炭	26.66、35.06、39.12、46.22、56.06、61.2
铁氧化物	27.5、35.38、39、47.93、56.46、61.64

图 4 Fe₂O₃@AC、活性炭、铁氧化物的 XRD、XPS 图Fig. 4 XRD patterns and XPS spectra of Fe₂O₃@AC, activated carbon, and iron oxide

2.3 自制 Fe₂O₃@AC 复合材料吸附除锑效果及其影响因素探讨

将上述 2.1 节最佳条件下制备的 Fe₂O₃@AC 用于水源水中微量锑的去除研究, 以探讨吸附除锑的最佳条件与效果, 并与活性炭等其他材料的吸附除锑效果进行了比较。

1) 吸附材料投加量对除锑效果的影响。本实验比较在不同吸附剂投加量下, Fe₂O₃@AC 和普通活性炭吸附除锑的效果。原水锑质量浓度为 38 μg·L⁻¹, 吸附时间为 720 min, 实验结果如图 5 (a) 所示。图中锑的去除率随着 2 种吸附剂投加量的增加而逐渐升高。Fe₂O₃@AC 投加量为 0.08 g·L⁻¹

图5 Fe₂O₃@AC 吸附锑的影响因素Fig. 5 Influencing factors of antimony adsorption by Fe₂O₃@AC

时, 锑去除率即高达 93.4%, 剩余锑质量浓度仅为 $2.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到了国家饮用水标准要求, 继续增加投加量, 锑去除率还会继续缓慢增加。但普通活性炭投量为 $0.1 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率极低 (仅为 5%), 增加投加量到 $1.2 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 锑去除率也仅为 36.6%, 剩余锑质量浓度仍高达 $24.09 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可见 Fe₂O₃@AC 对锑的去除效果远高于普通活性炭。

2) 吸附时间对除锑效果的影响。以含有 $38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 锑的水样为原水, 在吸附剂投加量为 $0.08 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时进行吸附实验, 探讨吸附时间对除锑效果的影响, 以评估吸附过程速率。如图 5(b) 所示, 在 Fe₂O₃@AC 和普通活性炭上锑的去除率均随吸附时间的延长而升高, 并在前 200 min 内吸附量增加较快, 后期吸附量增加缓慢, 并在 1000 min 后基本达到吸附平衡。Fe₂O₃@AC 的吸附速率显著优于普通活性炭。吸附前 200 min, Fe₂O₃@AC 的锑吸附去除率达 70.1%, 而普通活性炭仅为 1.6%。达到吸附平衡时, Fe₂O₃@AC 吸附后溶液中剩余锑质量浓度为 $1.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (去除率达 97%), 达到了生活饮用水卫生标准的要求, 而普通活性炭吸附后的剩余锑质量浓度高达 $29.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这进一步说明 Fe₂O₃@AC 对锑具有较好的吸附性能。这主要是因为活性炭经过酸处理和铁氧化物改性后, 具有更多丰富的表面官能团 (—OH、—COOH, —Fe—OH, —Fe—O—Fe), 因而具有较强的金属螯合力^[34]。

3) 溶液 pH 对除锑效果的影响。在原水中锑质量浓度为 $38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe₂O₃@AC 投加量为 $0.08 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 考察了不同 pH 条件下的除锑效果。如图 5(c) 所示, 当 pH 在 5~7 时除锑效果最好。这是因为不同 pH 下锑离子在溶液中的存在形态和吸附剂的表面电荷有所不同。有研究^[35]表明, Fe₂O₃@AC 的 pH_{ZPC} 为 6.5, 故而在 pH 大于 7 时吸附剂表面带电荷, 且在 pH 大于 7 时 Sb(V) 以 H₂SbO₄⁻ 和 Sb(OH)₆ 形态存在, 所以此时材料表面与锑离子存在静电排斥不利于吸附反应。而当环境 pH 降低至 5~7 时, Fe₂O₃@AC 表面的负电荷数减少甚至带正电荷, 而 Sb(V) 此时依然以 H₂SbO₄⁻ 和 Sb(OH)₆ 形态存在 (Sb(V) 在 pH>2.7 时粒子都带负电荷)^[35], 因此, 材料表面与锑粒子在 pH 处于 5~7 时电荷的互斥作用减弱甚至存在电荷的吸引, 所以此时吸附效果较好。当 pH 进一步降低至 5 以下时吸附效果却有所降低。这可能是因为, pH 的下降可影响 Fe₂O₃@AC 表面铁氧化物的稳定性能, 使其部分被酸溶解, 进而影响对 Sb(V) 的吸附。

2.4 吸附动力学

在原水中锑质量浓度为 $33 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe₂O₃@AC 投加量为 $0.08 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下进行吸附动力学实验, 采用准一级动力学^[36]、准二级动力学^[37]、Bangham 动力学^[38] 和颗粒内扩散模型^[39] 对其进行拟合, 结果见图 6 和表 4。由图 6(a)~(b) 和表 4 可知, 准一级与准二级动力学模型对 Fe₂O₃@AC 吸附锑的反应过程均有较好的拟合效果, 但准二级动力学拟合结果优于准一级动力学。以上结果表明锑在 Fe₂O₃@AC 上的附着很大程度上是以化学吸附为主^[40], 其中涉及到吸附剂与吸附质之间的电子

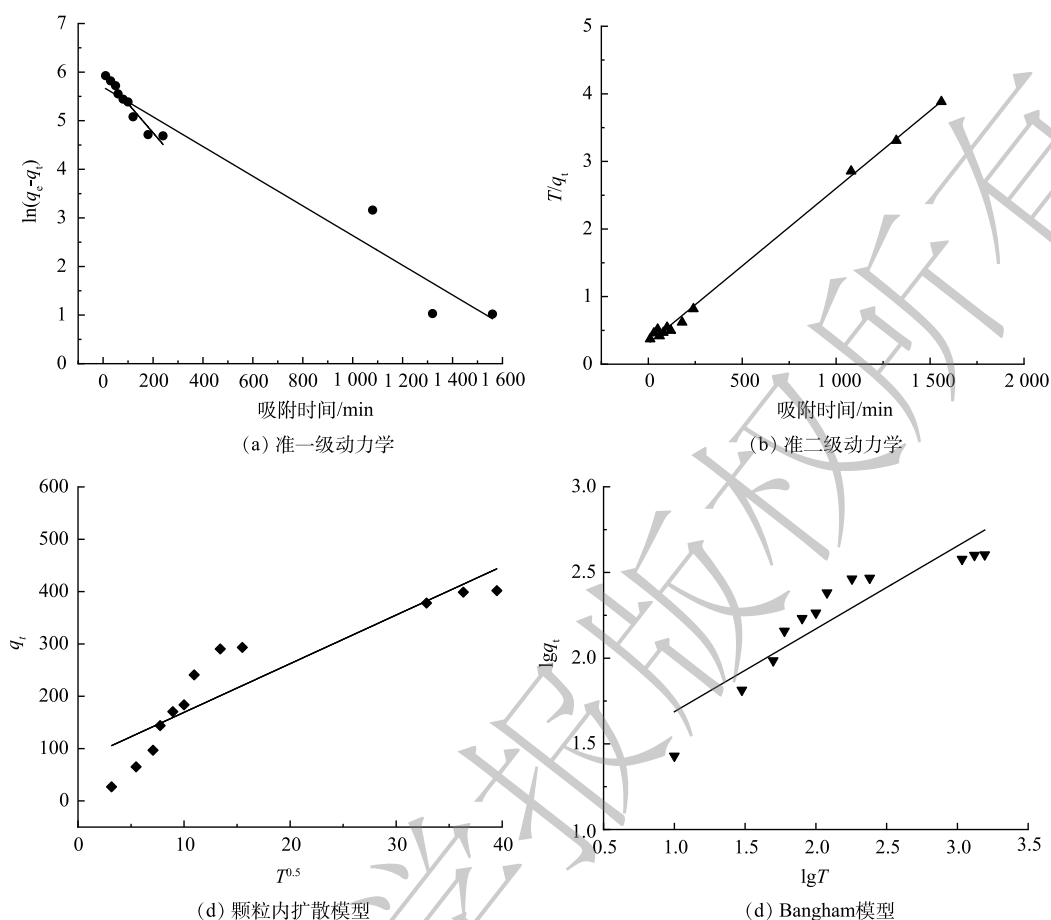


图 6 Fe₂O₃@AC 对锑的吸附动力学拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve of adsorption kinetics of antimony by Fe₂O₃@AC

表 4 吸附动力学模型参数拟合结果

Table 4 Results of parameter fitting of adsorption kinetic model

吸附剂	吸附量		准一级动力学		准二级动力学		
	$q/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1	R^2	$q_e/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2
Fe ₂ O ₃ @AC	401.775	296.19	0.003 06	0.953 1	434.783	1.73×10^{-5}	0.997 4
吸附剂	Bangham动力学		颗粒内扩散模型				
	K_B	R^2	k_p	C	R^2		
Fe ₂ O ₃ @AC	15.993	0.827 4	9.3	76.199	0.813 3		

共用或电子转移。

对于多孔粉末状吸附剂而言，吸附类型主要有液膜扩散、颗粒内扩散、质量扩散。由图 6(c)~(d) 和表 4 可知，颗粒内扩散对于 Fe₂O₃@AC 吸附锑的过程拟合效果很差。这说明整个过程主要吸附类型不是颗粒内扩散为主导的，可能是多种模式的叠加状态。根据以上结果推测：100 min 之前斜率大，吸附速率快，此时以液膜扩散为主，锑迅速随着 Fe₂O₃@AC 表面的液膜分布在各个吸附面上；在 100~200 min，吸附速率放缓，此时以颗粒内扩散为主，锑在 Fe₂O₃@AC 表面和内部的孔隙中扩散附着。在 200 min 后则是以质量扩散为主，此时水中锑质量浓度大大降低，吸附速率也随之放缓，最终逐渐达到平衡。

2.5 吸附等温线

在吸附剂投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，锑质量浓度为 $30\sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下进行等温吸附实验，并采用 Langmuir 和 Freundlich 2 种模型进行拟合，其结果如图 7 和表 5 所示。可看出 Langmuir 模型的拟合效果更好，拟合系数 $R^2 > 0.99$ ，表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑为单层吸附^[41]。

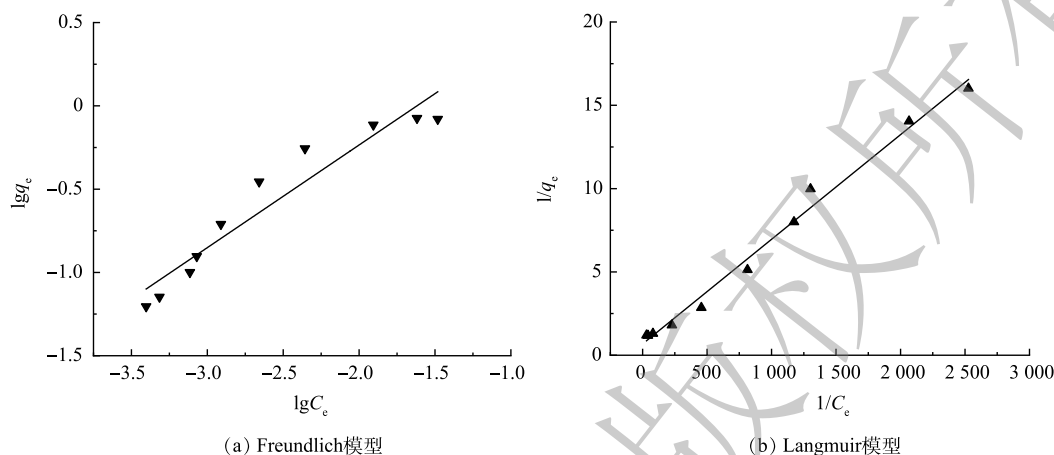


图 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 对锑的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of antimony by $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$

表 5 吸附等温线模型参数拟合结果

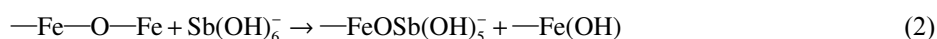
Table 5 Results of parameter fitting of adsorption isotherm model

吸附剂	Langmuir等温线			Freundlich等温线		
	b	$q_{\max}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	K_f	n	R^2
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$	107.9	1.48	0.99	9.95	1.62	0.92

2.6 吸附机理

通过吸附等温线的拟合表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑是单层吸附；通过吸附动力学的模拟表明锑在 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 上的附着很大程度上是以化学吸附为主；通过对比图 3 中 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑前后的红外图谱可见， 411 cm^{-1} 和 679 cm^{-1} 处代表 $-\text{Fe}-\text{OH}$ 键的特征峰、 879 cm^{-1} 处代表 $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 键的特征峰经吸附反应后分别拉伸至 420 、 695 、 891 cm^{-1} ，说明吸附反应中 $-\text{Fe}-\text{OH}$ 键和 $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 键均有参与反应；而代表羟基 ($-\text{OH}$) 和羧基 ($-\text{COOH}$) 的吸收峰 1257 、 1319 和 3417 cm^{-1} 在吸附后移至 1269 、 1315 和 3382 cm^{-1} ，表明羟基 ($-\text{OH}$) 和羧基 ($-\text{COOH}$) 对于锑的吸附去除也有着重要作用，即参与吸附锑反应的基团有 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{Fe}-\text{OH}$ ， $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ ，进一步说明吸附反应中活性炭及铁氧化物表面官能团与锑之间发生了化学吸附反应。由此推断 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑为单层吸附+化学吸附。

共沉淀的定义为可溶形态的杂质被固相物质封闭或吸附后共同沉淀。本研究中 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 吸附锑的过程为共沉淀，即溶解态锑与固相铁氧化物形成络合物。 Sb(V) 在水中存在形态通常为 H_3SbO_4 和 Sb(OH)_6^- ： $-\text{Fe}(\text{OH})$ 可与 H_3SbO_4 反应生成 $\text{Fe}_3(\text{SbO}_4)_2$ (式 (1))^[42]； $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 可与 Sb(OH)_6^- 反应生成 FeOSb(OH)_5^- (式 (2))^[43]。



3 结论

1) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 的最佳制备条件为:溶剂采用纯水:乙醇体积比 4:1, 铁盐采用 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比 1:1, 总铁质量浓度为 $0.594 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 制备液 pH 为 1.88, 在此条件下获得的铁氧化物/活性炭除锑效果最佳。

2) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 除锑最佳条件为:原水锑质量浓度 $38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂投加量为 $0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5~7 时, 铁氧化物/活性炭吸附除锑效率可达 97%, 处理出水锑含量低于 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 满足国家饮用水水质标准的要求。且 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 性能优于其他活性炭、金属基吸附剂。

3) 铁氧化物以颗粒形式成功负载于活性炭上且晶体结构完好, 且吸附前后晶体结构不变。参与吸附除锑反应的基团包括—OH、—COOH、—Fe—OH、—Fe—O—Fe。

4) $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ 对锑的吸附符合 Langmuir 模型, 吸附动力学符合准二级动力学, 表明其对锑的吸附以单层化学吸附为主, 锑在吸附剂表面的扩散方式是多种方式的叠加, 吸附前期以液膜扩散为主, 中期以颗粒内扩散为主, 后期以质量扩散为主, 吸附剂中的基团与锑之间存在螯合反应, 且最终通过共沉淀去除锑。

参考文献

- [1] SHANAWANY S E, FODA N, HASHAD D I, et al. The potential DNA toxic changes among workers exposed to antimony trioxide[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(13): 12455-12461.
- [2] 尤翔宇, 谭爱华, 苏艳蓉, 等. 锑冶炼行业污染防治现状及对策[J]. *湖南有色金属*, 2015, 31(6): 5.
- [3] WU F, FU Z, LIU B, 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.
- [4] XI J, HE M, WANG K, et al. Adsorption of antimony(III) on goethite in the presence of competitive anions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132: 201-208.
- [5] WU Z, HE M, GUO X, et al. Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 76(2): 184-190.
- [6] XU W, WANG H, LIU R, 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.
- [7] LEUZ A K, MOENCH 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.
- [8] GUO X, WU Z, HE M. Removal of antimony(V) and antimony(III) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS)[J]. *Water Research*, 2009, 43(17): 4327-4335.
- [9] KANG M, KAMEI T, MAGARA Y. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal[J]. *Water Research*, 2003, 37(17): 4171-4179.
- [10] SONG P, YANG Z, ZENG G, et al. Optimization, kinetics, isotherms, and thermodynamics studies of antimony removal in electrocoagulation process[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226(11): 1-12.
- [11] ZHU J, WU F, PAN X, et al. Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(7): 1066-1071.
- [12] DU X, QU F, 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.
- [13] SAITO T, KAWAKITA H, UEZU K, et al. Introduction process of n-methylglucamino groups for binding antimony (III) to a polymer brush[J]. *Ars Separatoria Acta*, 2006, 4: 8-17.
- [14] GUIN R, DAS S K, SAHA S K. The anion exchange behavior of Te and Sb[J]. 1998, 230(1/2): 269-272.
- [15] RIVEROS P A. The removal of antimony from copper electrolytes using amino-phosphonic resins: Improving the elution of pentavalent antimony[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1/2): 110-114.
- [16] 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.
- [17] SALAM M A, MOHAMED R M. Removal of antimony (III) by multi-walled carbon nanotubes from model solution and environmental samples[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(7): 1352-1360.
- [18] QI Z, JOSHI T P, LIU R, et al. Synthesis of Ce (III)-doped Fe_3O_4 magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 193-204.
- [19] SHAN C, MA Z, TONG M. Efficient removal of trace antimony (III)

- through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 229-236.
- [20] XU Y H, OHKI A, MAEDE S. Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated alumina: 1. Adsorption capacity of adsorbent and effect of process variables[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2001, 80(3-4): 133-144.
- [21] WANG X, HE M, LIN C, et al. Antimony (III) oxidation and antimony (V) adsorption reactions on synthetic manganite[J]. *Geochemistry*, 2012, 72: 41-47.
- [22] KARAKA Z K, BONCUKUOLU R, KARAKA B H. Antimony removal from aqueous solutions using magnetic nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles[J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 54(7): 1-18.
- [23] HJA B, LEI T, PCA B, et al. Efficient antimony removal by self-assembled core-shell nanocomposite of Co_3O_4 @rGO and the analysis of its adsorption mechanism[J]. *Environmental Research*, 2020: 187.
- [24] HEY T, WAN J, TOKUNAGA T. Kinetic stability of hematite nanoparticles: The effect of particle sizes[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(2): 321-332.
- [25] LUO J, LUO X, 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 (ZrO_2) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 11115-11124.
- [26] YU T, WANG X, LI C. Removal of antimony by FeCl_3 -modified granular-activated carbon in aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 140(9): A4014001.
- [27] GERGOVA K, ESER S. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones[J]. *Carbon*, 1996, 34(7): 879-888.
- [28] WU W, WU Z, YU T, et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(2): 023501.
- [29] JOLIVET J P, HENRY M. De la solution à l'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde[M]. EDP Sciences, 2012.
- [30] LAURENT S, FORGE D, PORT M, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(6): 2064-2110.
- [31] TORRES-GOMEZ N, NAVA O, ARGUETA-FIGUEROA L, et al. Shape tuning of magnetite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis: Effect of temperature[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019: 2019.
- [32] YADAV N, SINGH A, KAUSHILK M. Hydrothermal synthesis and characterization of magnetic Fe_3O_4 and APTS coated Fe_3O_4 nanoparticles: Physicochemical investigations of interaction with DNA[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, 2020, 31(8): 1-11.
- [33] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除砷, 磷的 XRD, FTIR 以及 XPS 研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3): 402-407.
- [34] FAN H, MA X, ZHOU S, et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose-immobilized Fe_3O_4 nanoparticles prepared via high-gravity technology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 39-49.
- [35] KANG M, KAWASAKI M, TAMADA S, et al. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes[J]. *Desalination*, 2000, 131(1/2/3): 293-298.
- [36] MATHIALAGAN T, VIRARAGHAVAN T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(3): 291-303.
- [37] YUAN P, FAN M, YANG D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 821-829.
- [38] 陈云, 王莹茹, 孙家寿, 等. 改性累托石吸附处理亚甲基蓝机理研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(9): 68-71.
- [39] MALL I D, SRIVASTAVA V C, AGARWAL N K, et al. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4): 492-501.
- [40] MALL I D, SRIVASTAVA V C, AGARWAL N K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses[J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 69(3): 210-223.
- [41] YILMAZ M, BAYRAMOGLU G, ARICA M Y. Separation and purification of lysozyme by Reactive Green 19 immobilised membrane affinity chromatography[J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(1): 11-18.
- [42] LONG X, WANG X, GUO X, et al. A review of removal technology for antimony in aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 90: 189-204.
- [43] UNGUREANU G, SANTOS S, BOAVENTURA R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 326-342.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption performance and mechanism of iron oxide/activated carbon on Sb(V) in drinking water

HU Monong¹, WU Huiying^{1,*}, XIE Jing², CHEN Peiqing²

1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410000, China; 2. Yiyang Water Supply Co. Ltd., Yiyang 413000, China

*Corresponding author, E-mail: wuhuiying03@126.com

Abstract The iron oxide/activated carbon composites($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$) were prepared by liquid-phase deposition, and their preparation conditions were optimized by the single factor and orthogonal experiments. SEM, FTIR, XRD, XPS were used to characterize the morphology and properties. The adsorption experiments were conducted to investigate antimony removal effect by $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ adsorption and the corresponding influencing factors, and antimony removal mechanism was discussed in depth. The results showed that the optimal preparation conditions were following: pure water:ethanol of 4:1, $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ of 1:1, total iron concentration of $0.594 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the preparation solution pH of 1.88. Compared with other metal-based materials and activated carbon, The ability of antimony removal by $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ adsorption increased significantly. When the concentration of antimony in the raw water was $38 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{AC}$ dosage was $0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rate of antimony could reach 97% after adsorption equilibrium, and the remaining antimony concentration was $1.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, which met the requirements of National Drinking Water Sanitation Standards. Microscopic characterization showed that the iron oxide particles were successfully loaded on the activated carbon and the iron oxide crystals were structurally intact. The adsorption reaction conformed to the quasi-secondary kinetic and Langmuir isotherm models, and the adsorption reaction was dominated by monolayer chemisorption. The adsorption types were superposition of liquid film diffusion, intraparticle diffusion and mass diffusion forms. The adsorption was co-precipitated and complexes were formed between dissolved antimony and solid phase iron oxides, the functional groups involved in the reaction were $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Fe}-\text{OH}$, $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$.

Keywords iron oxides; activated carbon; adsorption; antimony removal