DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41054

HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂吸附去除Sb(III)和Sb(V)的差异及机理

邓仁健[1]，陈依琳[1]，张 俊[1]，任伯帜[1]，周赛军[1]，解付兵[2]

(1. 湖南科技大学 土木工程学院，湘潭 411201；
2. 湖南景翌湘台环保高新技术开发有限公司，湘潭 411201)

摘 要：采用共沉淀法将Fe_3O_4掺杂在富含铈研磨抛光污泥(Hydrous ceric oxide, HCO)中制备出一种新型HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂，分别以Sb(III)和Sb(V)为处理对象，考察了Ce和Fe的摩尔比、pH、投加量和时间对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附除锑的影响，并研究了不同n(Ce)/n(Fe)时的等温吸附模型、吸附动力学和吸附机理。结果表明：当n(Ce)/n(Fe)为1:0.67和1:1、pH为3和2、温度为35 ℃条件下，HCO-$(Fe_3O_4)_x$对Sb(III)和Sb(V)的最大吸附量分别可以达到46.00 mg/g和58.34 mg/g，能有效去除水中的锑离子；HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)过程均符合Langmuir等温吸附模型和准二级反应动力学模型，以化学吸附为主。EDS、XRD和XPS等表征结果显示：HCO与Fe_3O_4的复合制备提高了比表面积并形成了$FeCe_2O_4$、FeOOH、Fe_3O_4和Fe_2O_3等无定型铁氧化物，为吸附过程中Fe-O-Sb和Ce-O-Sb络合物的形成提供了条件，从而促进了Sb(III)和Sb(V)的吸附去除。

关键词：HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂；Sb(III)；Sb(V)；吸附机理

文章编号：1004-0609(2022)-05-1430-14 **中图分类号**：X52 **文献标志码**：A

引文格式：邓仁健, 陈依琳, 张 俊, 等. HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂吸附去除Sb(III)和Sb(V)的差异及机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1430−1443. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41054

DENG Ren-jian, CHEN Yi-lin, ZHANG Jun, et al. Difference and mechanism of Sb(III) and Sb(V) adsorption and removal by HCO- $(Fe_3O_4)_x$[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1430 − 1443. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41054

锑(Sb)及其化合物因具有慢性毒性、致癌性及全球迁移性特点[1−2]，被世界卫生组织(WHO)、美国环境署(USEPA)和欧盟等多个组织列为优先控制污染物和全球性污染物[3]。由于锑矿石的风化、锑矿开采和锑及其化合物在阻燃剂、制陶、塑料、电池和颜料等工业领域广泛使用[3]，导致部分水环境中锑的浓度不断升高，引发了一系列水环境污染问题。因此，水溶液中锑的去除成为我国锑矿区环境领域亟待解决的关键问题[1, 4−7]。

水溶液中锑的去除方法有凝固法[8]，混凝沉淀法[7]、离子交换法[9]、生物修复法[10]和吸附法[11]等，其中吸附法因具有成本低、效率高、操作简单、处理量大、可适应不同环境等众多优点，被认为是最有前途的除锑技术[1, 7, 12]。Fe_3O_4是常用的吸附除锑材料，具有吸附所需时间短、成本低、pH适应范围广、易回收等优点，但存在对Sb(V)吸附容量较小的不足[13]。因此，如何制备高吸附容量的载铁复

基金项目：国家自然科学基金资助项目(41672350)；湖南省教育厅科学研究项目(18A184)

收稿日期：2021-05-13；**修订日期**：2021-08-12

通信作者：邓仁健，教授，博士；电话：18773255885；E-mail：deng800912@163.com

合吸附剂是当前的研究热点[1−2, 14]。近年来，研究发现Fe_3O_4基质中掺杂锰、锆、铈等金属可制备出具有多孔状结构双金属复合吸附材料[15−17]，其吸附容量显著提高[18−21]，并保留了Fe_3O_4泥水分离效果好、易回收与再生等优点[22−23]。稀土铈及CeO_2水解可携带很多高亲和力的羟基[24]，且铈离子可使吸附剂表面带正电荷，有利于锑酸根(H_2SbO^-，$Sb(OH)_6^-$)、砷酸根、铬酸盐等吸附去除[21, 25]，因此，铈及其氧化物在吸附剂改性合成与制备中受备受关注[26−27]，如一些研究者发现铈掺杂Fe或Fe_3O_4吸附剂对Sb(III)/Sb(V)具有很好的吸附效果[18, 24, 28−29]。但铈作为一种稀有金属和战略物资[30−31]，有限的资源和昂贵的价格制约其规模化应用。为此，ZHANG等[12]以“资源循环再利用”和“以废治废”为指导思想，以富含水合氧化铈(Hydrous ceric oxide: $CeO_2.nH_2O$, 简称HCO)的研磨抛光污泥和Fe_3O_4为原料制备出Fe_3O_4/HCO复合吸附剂，并初步探讨了其吸附去除Sb(III)的性能，但是对HCO与Fe_3O_4掺杂制备的化学反应过程与最佳n(Ce)/n(Fe)缺乏深入研究[12]，导致HCO-Fe_3O_4复合吸附剂优化制备的条件不明确。此外，自然水体中锑主要以Sb(V)形态存在[1−2]，而Fe_3O_4/HCO吸附去除Sb(V)的影响因素、机理及与去除Sb(III)的差异等尚不清楚[12]，有待深入研究。基于此，本文作者以富含HCO的研磨抛光污泥为基质，采用改进的共沉淀法制备了不同n(Ce)/n(Fe)的HCO-Fe_3O_4复合吸附剂(HCO-$(Fe_3O_4)_x$)，考察了HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除水中Sb(III)和Sb(V)的影响因素(n(Ce)/n(Fe)，pH和时间)及吸附性能、吸附等温模型和吸附动力学过程；并利用现代测试技术对不同n(Ce)/n(Fe)的HCO-$(Fe_3O_4)_x$、吸附Sb(III)和Sb(V)前后的表面形貌、晶体结构、锑的价态等进行表征，以期阐明HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)的途径、差异及机理。

1　实验

1.1　HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂制备和表征

研磨抛光污泥取自LSKJ公司的污水处理厂，主要成分：水分(80.5%)、氧化铈(7.8%)、二氧化硅(4.5%)、氧化铝(3.8%)、氧化钙(2.8%)和其他物质(0.6%)等。取一定质量的污泥，在100 ℃下脱水烘干后将其研磨过15 μm的筛，备用。

采用改进的共沉淀法制备HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂[12, 32]。首先，向三个500 mL的三口烧瓶中分别加入含有0.1 mol、0.2 mol、0.3 mol Ce离子的HCO研磨抛光污泥，然后通氮气10 min，再分别加入含有0.2 mol的$FeSO_4·7H_2O$和0.4 mol的$FeCl_3·6H_2O$溶液各50 mL。其次，在水浴锅60 ℃，350 r/min的搅拌条件下，缓慢加入7%(体积分数)的氨水溶液200 mL。再次，在三口烧瓶一端持续通氮气的条件下搅拌反应2 h，得到悬浮溶液；并用去离子水以及无水乙醇对其洗涤，经磁铁分离后在80 ℃真空干燥至恒定质量。最后，将干燥的材料研磨成粉末，在氮气保护下储存备用。根据HCO投加量的不同，得到n(Ce)/n(Fe)为0.5、1.0和1.5的HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂。

采用扫描电子显微镜(SEM，JSM-6380LV，JEOL Ltd.)对抛光污泥以及HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂的形貌和结构进行表征，工作电压为5.0 kV；利用能谱仪(EDS，Bruker XFlash 5010，Germany)对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂复合前后以及吸附Sb后剩余物中的元素进行分析；利用X射线衍射仪(XRD，D8 Advance, Brook AXS Ltd.，Germany)对HCO-$(Fe_3O_4)_x$制备前后以及吸附Sb后剩余物中的化合物进行扫描分析，扫描范围为10°~90°，扫描速度为1 (°)/min，扫描步长为0.02°；利用X射线电子能谱(XPS，Thermo Scientific: Esala 250Xi)对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb前后的Ce、Fe和Sb等元素进行价态分析，确定了它们的结合态，所有结合能以285.1 eV处的碳峰C 1s作为参考值，分析软件为XPS Peak[12, 18]；利用Anton Paar GmbH分析仪(Quanta-chrome Instruments, version 11.02, Autosorb EVO，USA)以氮气吸附−脱附法对HCO-$(Fe_3O_4)_x$的比表面积(BET)进行测定。

1.2　吸附/解吸实验

1.2.1　序批吸附试验

采用序批装置开展吸附试验：在250 mL锥形瓶中配制浓度为20 mg/L的Sb(III)溶液4份(100 mL)，利用1 mol/L盐酸溶液或氢氧化钠溶液将pH调节到5±0.1。然后分别加入不同Ce、Fe摩尔比的HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂各0.2 g。在(25±1) ℃条件下控制搅拌速度(150 r/min)，当达到平衡时，取上清液

过0.45 μm膜后测定Sb(III)残留浓度，计算去除率。以相同的方法考察HCO-$(Fe_3O_4)_x$对Sb(V)的吸附效果。所有的试验均进行三次平行试验。根据Sb(III)和Sb(V)的去除率及吸附容量，选择最佳Ce、Fe摩尔比的HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂开展后续研究。

在HCO-$(Fe_3O_4)_x$(x为1.5或1)投加量为2000 mg/L、反应时间为2 h、温度为(25±1) ℃的条件下，考察溶液初始pH为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0和9.0对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)的影响。

在HCO-$(Fe_3O_4)_x$(x为1.5或1)投加量为2000 mg/L、溶液初始pH为5、温度(25±1)℃的条件下，考察反应时间为30 min~12 h对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)的影响，确定其反应平衡时间。

1.2.2 吸附等温模型实验

根据1.2.1的实验过程进行吸附等温实验，实验过程：配制100 mL浓度为的Sb(III)(10~200 mg/L)或Sb(V)(10~100 mg/L[33])溶液，加入0.2 g的HCO-$(Fe_3O_4)_x$在25 ℃的恒温摇床中震荡6 h后，取上清液通过0.45 μm膜后测定Sb(III)/Sb(V)残留浓度，计算平衡吸附量；并利用Langmuir(见式(1))和Freundlich(见式(2))吸附等温模型对实验数据进行拟合[7]：

$$\frac{\rho_e}{q_e}=\frac{1}{q_{max}b}+\frac{\rho_e}{q_{max}} \tag{1}$$

$$\lg q_e=\lg K_f+\frac{1}{n}\lg\rho_e \tag{2}$$

式中：ρ_e为吸附平衡时溶液中Sb(III)/Sb(V)的浓度，mg/L；q_e和q_{max}分别为平衡吸附容量和最大吸附容量，mg/g；b为Langmuir吸附常数，L/mg；K_f和1/n为Freundlich吸附常数。

1.2.3 吸附动力学实验

试验过程：配制100 mL浓度为100 mg/L的Sb(III)/Sb(V)溶液，加入0.2 g的吸附剂在25 ℃的恒温摇床中震荡，取不同反应时间的上清液后过0.45 μm膜后用测定Sb(III)/Sb(V)的残留浓度，计算Sb(III)和Sb(V)的去除率和吸附量，并利用准一级动力学模型(见式(3))和准二级动力学模型(见式(4))对数据进行拟合[7]：

$$q_t=q_e[1-\exp(k_1t)] \tag{3}$$

$$q_t=q_e-q_e(k_2q_et+1) \tag{4}$$

式中：t为吸附时间，min；q_t为t时刻的吸附量，mg/g；k_1为准一级吸附速率，min^{-1}；k_2为准二级吸附速率，g/(mg·min)；q_e为t时刻的吸附平衡量，mg/g。

1.2.4 解吸实验

根据文献[18]的研究结论，采用0.1 mol/L NaOH溶液对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附后的Sb(III)/Sb(V)进行解吸再生；解吸再生后的HCO-$(Fe_3O_4)_x$经过滤、干燥后，再进行Sb(III)和Sb(V)的吸附实验，评价其再生能力。

1.3 分析方法

称取适量的酒石酸锑钾($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2$)和焦锑酸钾($K_2H_2Sb_2O_7.4H_2O$)，制备出1.0 g/L的Sb(III)和Sb(V)的标准储备液，在试验中，取适量储备液稀释得到所需浓度的Sb(III)和Sb(V)溶液[12]。实验试剂均为优级纯，实验用水均为去离子水。根据文献[12]提供的方法，采用氢化物发生原子荧光光谱仪(HG-AFS, AF-9600,中国北京科创海光仪器有限公司)分别对Sb(III)和Sb(V)的浓度就行测定。该方法的最低检测浓度为1 μg/L，样品均在试验后24 h内完成测试；该方法对锑的回收率达90%以上，误差率小于1%。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

HCO抛光污泥以及3种HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂的表观形貌特征如图1所示。抛光污泥的表面相对光滑，孔隙结构不太明显(见图1(a))，掺杂Fe_3O_4后，吸附剂表面出现了较多的颗粒(见图1(b)、(c)、(d))，且随着Ce、Fe摩尔比增加，吸附剂表面粗糙度增加，实测总孔容也随之增加(见表1)。EDS能谱(见表1)分析表明：抛光污泥中主要成分为Ce(31.92%)和O(27.26%)；HCO-$(Fe_3O_4)_x$主要成分依次为Fe(28.49%~17.56%)，Ce(13.85%~27.64%)和O(17.28%~26.51%)，这些结果暗示了反应生成的Fe_3O_4负载到了具有多孔活性的HCO研磨抛光污泥的表面[18]，形成了具有多孔和多活性位点的HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂。这也从氮气吸附–脱附法测定的比表面积(S_{BET})参数(见表1)得到了佐证，如n(Ce)/n(Fe)为1:2时的S_{BET}为98.64 m^2/g，与QI[18]采用铈掺杂Fe_3O_4得到最大比表面积(S_{BET})的132.2 m^2/g接

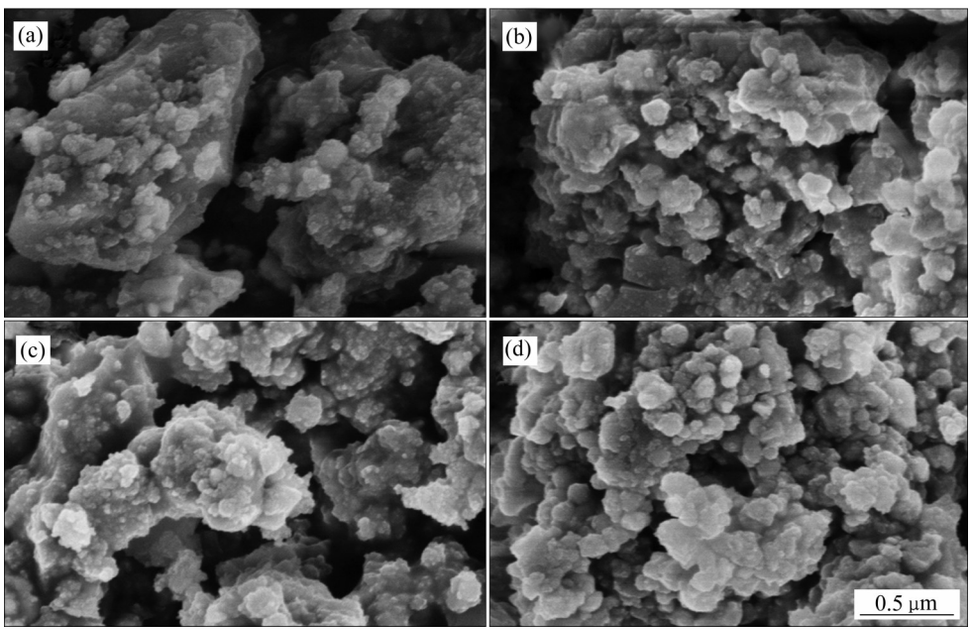

图1　HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂的SEM像

Fig. 1　SEM images of HCO-$(Fe_3O_4)_x$ composite adsorbents: (a) n(Ce):n(Fe)=1:0; (b) n(Ce):n(Fe)=1:2; (c) n(Ce):n(Fe)=1:1; (d) n(Ce):n(Fe)=1:0.67

表1　不同Ce/Fe摩尔比HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂的表征参数

Table 1　Characterization parameters of different HCO-$(Fe_3O_4)_x$ adsorbents

Adsorbent type	n(Ce)/n(Fe)	w(O)/%	w(Ce)/%	w(Fe)/%	S_{BET}/($m^2\cdot g^{-1}$)	V_{tot}/($cm^3\cdot g^{-1}$)	Average hole diameter/nm
HCO	1:0	27.26	31.92	0.64	40.60	0.109	17.46
HCO-$(Fe_3O_4)_{0.5}$	1:2	17.28	13.85	28.49	98.64	0.159	6.77
HCO-$(Fe_3O_4)_{1.0}$	1:1	26.51	23.09	21.82	105.12	0.214	5.53
HCO-$(Fe_3O_4)_{1.5}$	1:0.67	26.15	27.64	17.56	108.57	0.228	4.82

近，是n(Ce)/n(Fe)为1:0样品(40.60 m^2/g)的2.4倍；且n(Ce)/n(Fe)从1:2增加1:0.67时，S_{BET}从98.64 m^2/g增加至108.57 m^2/g，可见HCO-$(Fe_3O_4)_x$的S_{BET}随着x值减小而增加，即增加n(Ce)/n(Fe)可提高HCO-$(Fe_3O_4)_x$的S_{BET}，为吸附提供了更多的活性位点[18, 34]。

采用XRD技术对HCO污泥和HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂进行物相表征(见图2(a))。从XRD谱上可以看出，HCO抛光污泥在28.50°、33.03°、47.46°、56.32°、59.07°、69.42°、76.71°、79.11°和88.38°处有9个主要峰值，均属于方铈矿晶体面。但在HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂中，方铈矿的衍射强度峰值均减弱，且位置发生了变化，暗示了Fe_3O_4的加入改变了方铈矿的晶体结构[18, 25]。结合XPS分析，可推测合成在制备中Fe_3O_4和HCO发生了如式(5)的复合反应，生成了有利于吸附锑的$FeCe_2O_4$[12, 18]。

$$Fe_3O_4+6HCO+OH^-=3FeCe_2O_4\downarrow+3H_2O \tag{5}$$

全扫描XPS谱(见图2(b))显示，抛光污泥和HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂的主要成分为O、Ce，这与EDS分析结果吻合；在3种HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂中均检测到与Fe相对应的新峰，表明Fe成功的负载到抛光污泥表面。图2(c)所示为Fe的精细谱扫描发现在结合能711 eV和724 eV处有的衍射峰，研究表明在711 eV处的Fe主要以含—OOH官能团的FeOOH和Fe_3O_4两种形式存在，在724 eV处的Fe主要以Fe_2O_3形式存在[18]。由此推断，3种HCO-$(Fe_3O_4)_x$中Fe主要是以FeOOH、Fe_3O_4和Fe_2O_3三种形态存在[18, 24, 28−29]；与此同时，文献[35−37]也表明这些无定型铁氧化物对锑有较好的吸附效果。对3

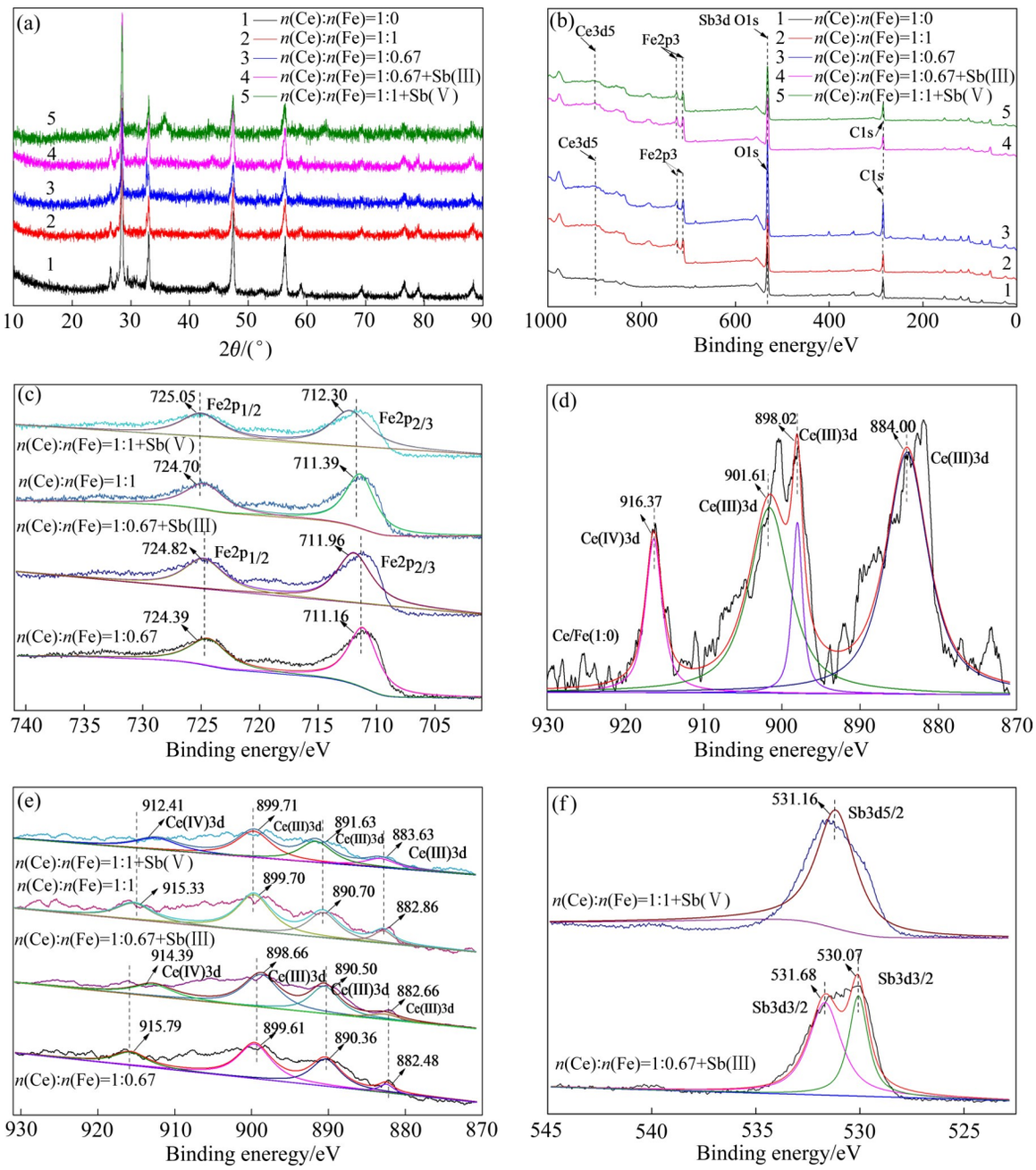

图 2 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附剂吸附 Sb(III)和 Sb(V)前后的 XRD 谱和 XPS 谱分析

Fig. 2 XRD and XPS analysis of Sb(III) and Sb(V) before and after adsorption by HCO-$(Fe_3O_4)_x$ adsorbent: (a) XRD; (b) XPS; (c) Fe 2p; (d) Ce 3d without Fe; (e) Ce 3d; (f) Sb 3d

种 HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂中 Ce 3d 进行扫描发现，Ce 3d 的 XPS 能谱在 882、890、900 和 916 eV 处出现衍射峰(见图 2(d))，相关文献[18, 25]表明三处衍射峰为 Ce^{3+}衍射峰，在 916.00 eV 为 Ce^{4+}衍射峰，表明 HCO-$(Fe_3O_4)_x$中 Ce^{3+}和 Ce^{4+}两种价态的铈共存，这两种铈离子均可水解可携带羟基[24]，从而有利于 Sb(III)和 Sb(V)的吸附。

2.2 Ce、Fe 摩尔比对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附除锑的影响

Ce、Fe 摩尔比分别为 1:0(HCO)、0:1(Fe_3O_4)、1:2、1:1、1:0.67 的 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除 Sb(III)和 Sb(V)的效果如图 3 所示。由图 3 可知，HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除 Sb(III)和 Sb(V)的效果优于纯的 HCO 或 Fe_3O_4，表明 HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合制备能够提

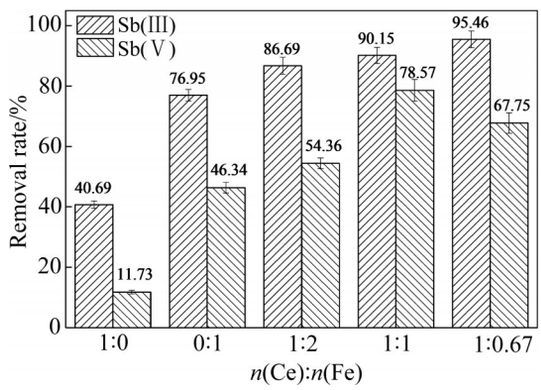

图 3　不同 Ce、Fe 摩尔比对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附去除 Sb(III)和 Sb(V)的影响

Fig. 3　Effect of molar ratio of Ce and Fe on adsorption of Sb(III) and Sb(V) by HCO-$(Fe_3O_4)_x$ (Initial antimony concentration[Sb(III)]=[Sb(V)]: 20 mg/L; Adsorbent dosage: 2.0 g/L; pH: 5.0±0.1)

高水溶液中锑离子的去除。当 n(Ce)/n(Fe)从 1:2 升高到 1:0.67 时，Sb(III)去除率从 86.69% 升高到 95.46%，即 Sb(III)去除率随 Ce、Fe 摩尔比的增加而升高，这与 QI 等[18]和 CHEN 等[28]的研究结果一致；但当 n(Ce)/n(Fe)从 1:2 增加到 1:0.67 时，Sb(V)去除率先从 54.36% 升高到 78.57%，然后降低至 67.75%，即 Sb(V)去除率随 Ce、Fe 摩尔比的增加先增加然后减小。由此可见，Sb(III)和 Sb(V)去除率随 Ce、Fe 摩尔比变化呈现不同的变化趋势，究其原因可能是 Sb(III)和 Sb(V)与 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 反应过程不同所造成的，Ce_2O_3 所携带的高亲和力羟基在吸附去除 Sb(III)过程中起到主要作用[24]，Sb(III)去除率随着 Ce、Fe 摩尔比增加而升高，但 Sb(V)主要通过 FeOOH 和 X≡Fe—OH 的络合作用得到去除[18, 25]，当 HCO 掺杂元素浓度较高，阻碍了无定型铁(Fe_3O_4)粒子的成核过程，影响其的结构和元素价态等[18]，使 Sb(V)的去除率下降。相同条件下，HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 对 Sb(III)的吸附去除效果明显优于对 Sb(V)的吸附去除效果，这与试验所控制 pH=5.0 有关。综上所述，Ce、Fe 摩尔比分别为 1:0.67 和 1:1 的 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 对 Sb(III)和 Sb(V)分别有较好的吸附去除效果，因此，分别以该 Ce、Fe 摩尔比的 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 开展后续的 Sb(III)和 Sb(V)吸附去除实验。

2.3　pH 和吸附时间对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附除锑的影响

图 4(a)所示为不同初始 pH 对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附去除 Sb(III)和 Sb(V)的影响。由图 4(a)可知，当 pH 在 2~7 时，对 Sb(III)去除率在 98.17%~94.41% 之间，当 pH 升高到 9 时，对 Sb(III)的去除率缓慢下降，可见 pH 对 Sb(III)去除的影响较小；当 pH 为 2~4 时，对 Sb(V)的去除率在 96.86%~91.25% 之间，但从 4 升高到 9 时，HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 对 Sb(V)的去除率持续下降，可见 pH 会显著影响 Sb(V)的去除，这与 DENG 等[7]和 QI 等[18]的研究结论一致。究其原因是 pH 会影响 Sb(III)和 Sb(V)在水溶液中的形态[38]，也会影响 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 中 FeOOH 等无定型铁的水解程度[18]，导致 Sb(V)的去除率下降。当 pH 在 2~7 时，Sb(III)在水溶液中主要以 $Sb(OH)_3$ 或 H_3SbO_3 的形态存在[38]，$Sb(OH)_3$ 易与 Fe_3O_4、Ce_2O_3 生成 X≡Fe-$Sb(OH)_2$[39]和 $CeSbO_3$[40]沉淀，且该反应过程受

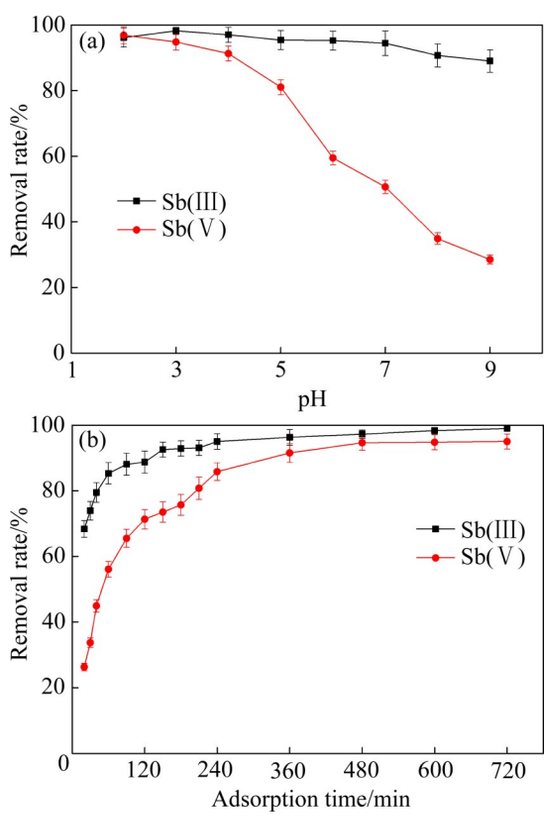

图 4　pH 和吸附时间对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附去除 Sb(III)和 Sb(V)的影响

Fig. 4　Effect of pH and adsorption time on removal rate of Sb(III) and Sb(V) by HCO-$(Fe_3O_4)_x$ (Initial antimony concentration [Sb(III)]=[Sb(V)]: 20 mg/L; Adsorbent dosage: 2.0 g/L): (a) pH; (b) Adsorption time

pH影响很小，故pH为2~7时对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除Sb(III)的影响较小；当pH继续升高，会抑制FeOOH的生成和铁离子溶解[41]，进而导致Sb(III)去除率下降，这与FAN等[34]的研究结论一致。当pH为2~2.7时，Sb(V)在水溶液中主要以H_3SbO_4形态存在[18, 38]，易被吸附在吸附剂表面，故去除效率高；但pH从2.7升高9，水溶液中$Sb(OH)_6^-$形态的Sb(V)会随pH升高而增加[18, 38]，OH^-与$Sb(OH)_6^-$之间竞争加剧[34]，导致Sb(V)去除率随pH升高呈下降趋势。同时，与其他含铁或载铁复合吸附材料对比(见表3)[35, 42−45]，HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂可在较广的pH范围内对Sb(III)和Sb(V)实现高效去除，体现了良好的应用潜能。综上所述，HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除Sb(III)和Sb(V)的最优pH可分别控制在2~7和2~4。

吸附平衡时间是衡量吸附剂性能的一个重要指标。由图4(b)可知，HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除Sb(III)和Sb(V)的平衡时间分别为3 h和6 h，表明HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)的速度比吸附Sb(V)要快。产生这样结果的主要原因可能是：HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)是属于单层吸附[12, 18]，相邻吸附位点吸附过程不会相互影响；HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(V)是属于多层吸附，吸附速度由溶液浓度及温度相关的吸附速率决定[7]，这也与后续吸附等温模型的结论是一致的。此外，与铁锰双金属氧化物(Sb(III)(5 h))[46]、铁和锆负载橘子皮废渣(Sb(III)和Sb(V)(24 h))[15]以及四氧化三铁负载沸石(Sb(V)(13 h))等铁基质吸附剂相比，HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附去除Sb(III)和Sb(V)的所需时间更短，具有良好的应用潜能。

2.4 吸附等温模型

采用吸附等温模型对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)的过程进行拟合，其结果见图5和表2。由表2可知，各温度下Langmuir模型吸附Sb(III)和Sb(V)的相关系数R^2均高于Freundlich模型，表明Langmuir模型能较好的描述Sb(III)和Sb(V)在HCO-$(Fe_3O_4)_{1.5}$上的吸附过程。考虑到Langmuir模型假定吸附基质表面所有吸附位点都具有相等的溶质亲和性，且相邻吸附位点吸附过程不会相互影响[7, 12, 34]，

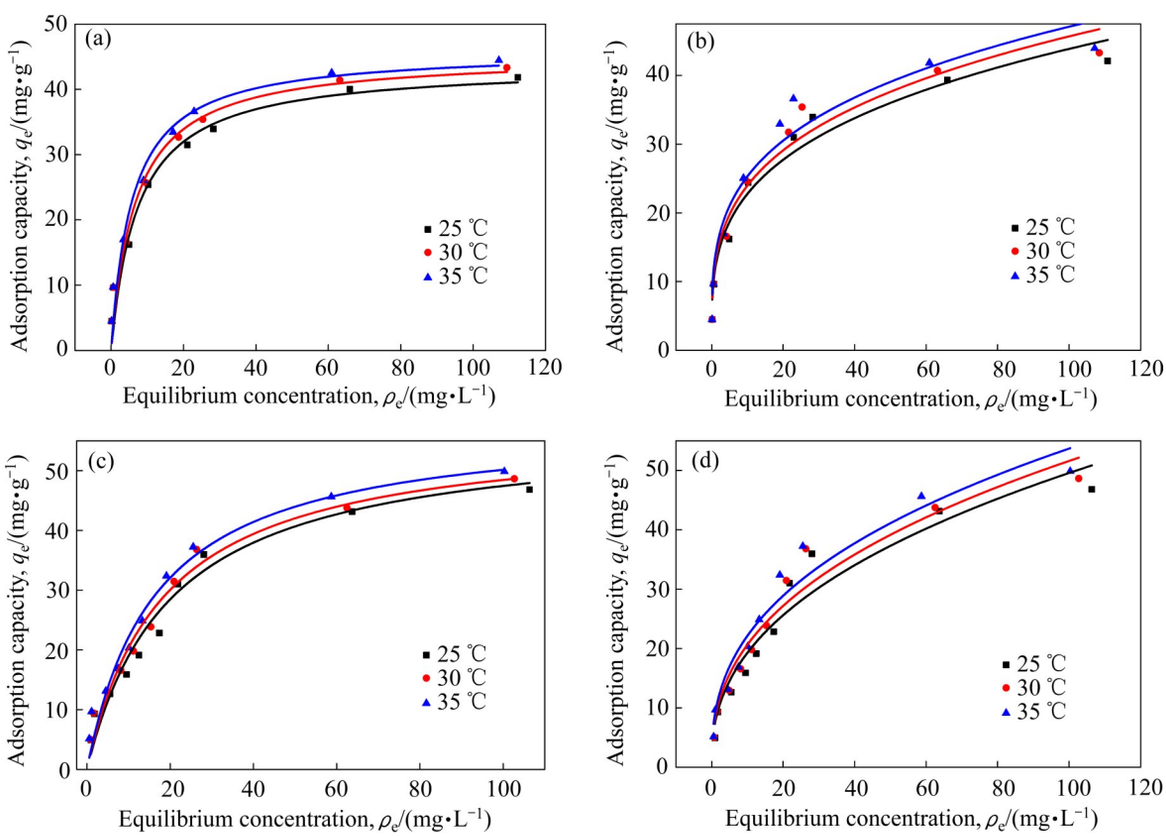

图5 Sb(III)和Sb(V)吸附等温模型图

Fig. 5 Sb(III) and Sb(V) adsorption isotherm model: (a) Sb(III) Langmuir; (b) Sb(III) Freundlich; (c) Sb(V) Langmuir; (d) Sb(V) Freundlich

因此，推出HCO-$(Fe_3O_4)_{1.5}$吸附Sb(III)和Sb(V)主要属于单层吸附和化学吸附。但各温度下Freundlich模型吸附Sb(III)和Sb(V)的相关系数R^2只比Langmuir模型的略低，暗示了HCO-$(Fe_3O_4)_{1.5}$吸附Sb(III)和Sb(V)过程中包含了单层(化学)和多层(物理)吸附[7]，属于协同吸附[7, 34]。此外，各温度下HCO-$(Fe_3O_4)_{1.5}$吸附Sb(V)的Freundlich模型参数1/n比吸附Sb(V)的均要小，暗示Sb(III)比Sb(V)更容易被HCO-$(Fe_3O_4)_{1.5}$吸附[47]，这从吸附平衡时间也得到了验证。

HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)的最大吸附容量为46.00 mg/g和58.34 mg/g，比$MnFe_2O_4$吸附Sb(III) (10.66 mg/g)[48]、Fe_3O_4/HCO吸附Sb(III) (22.85 mg/g)[12]、掺铈磁性生物炭吸附Sb(V)(25.0 mg/g)[25]等的吸附容量均要大，虽然小于铁–锆双金属氧化物吸附Sb(V)(60.4 mg/g)[42]、铁锰复合氧化物吸附Sb(III)(214.28 mg/g)[46]和铁/锆负载橘子皮废渣[15]吸附Sb(III)和Sb(V)的吸附容量，但是考虑到

表2　吸附等温模型参数

Table 2　Adsorption isothermal model parameters

Sb valence state	Temperature/℃	Langmuir			Freundlich		
		q_{max}/(mg·g^{-1})	b/(L·mg^{-1})	R^2	K_f	1/n	R^2
Sb(III)	25	43.77	0.135	0.957	12.197	0.279	0.941
	30	45.27	0.149	0.962	13.037	0.274	0.947
	35	46.00	0.172	0.964	13.907	0.268	0.943
Sb(V)	25	56.93	0.050	0.962	7.478	0.410	0.934
	30	57.18	0.055	0.971	8.231	0.397	0.948
	35	58.34	0.06	0.969	9.099	0.385	0.951

表3　不同吸附剂对Sb(III)和Sb(V)吸附性能的比较

Table 3　Comparison of adsorption properties of Sb(III) and Sb(V) by different adsorbents

Adsorbent	Sb valence state	Sb concentration/(mg·L^{-1})	pH	Time/h	Adsorption capacity/(mg·g^{-1})	Removal rate/%	Reference
iron-zirconium bimetal oxide	Sb(V)	0−25	7	3	60.4	−	[42]
Hematite modified magnetic nanoparticles	Sb(III)	0.11	4.1	2	36.7	95.5	[43]
γ-FeOOH	Sb(V)	6.09	4	24	34.09	−	[35]
Fe(III)-treated humus sludge adsorbent	Sb(V)	20	3.4	5	22.6	95	[7]
Nano-FeO(OH) modified clinoptilolite	Sb(III)	−	＜2.7	−	7.17	−	[44]
Fe-Mn binary oxide	Sb(III)	24.35−234.5	3	5	214.28	−	[46]
Metal-loaded saponified orange waste	Sb(III)/Sb(V)	15	2.5	24	170.45/227.67	−	[15]
Fe_3O_4@Zeolite	Sb(V)	5.1	2−4	13	19	85	[41]
Ce-doped magnetic biochar	Sb(V)	50	2−12	15	25.0	−	[25]
$MnFe_2O_4$	Sb(III)	894.3	2.0	-	10.66	−	[48]
Fe(III)-treated fungal aerobic sludge	Sb(V)	20	3.4	5	19	−	[45]
Fe_3O_4/HCO	Sb(III)	10−200	7.0	2	22.85	＞90	[12]
HCO-$(Fe_3O_4)_x$	Sb(III)	10−200	2−7	4	43.77−46.00	＞94	This study
HCO-$(Fe_3O_4)_x$	Sb(V)	10−100	2−4	6	56.93−58.34	81−96	This study

HCO 来源于污泥，属于废物再利用，因而具有潜在的应用价值。

2.5 吸附动力学

采用准一级动力学和准二级动力学模型对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的过程进行拟合，其拟合图、拟合参数如图 6 和表 4 所示。由表 4 可知，准二级动力学模型拟合 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的相关 R^2 分别为 0.985 和 0.982，高于相关的准一级动力学拟合的相关 R^2，因此，HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的动力学过程宜采用准二级动力学模型来拟合，暗示了电子共用或电子转移是吸附动力的主要来源，且化学吸附为主[12, 25]，这与 WANG 等[25]研究结果是一致的。准二级动力学模型计算得到 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的 q_e 值分别为 37.845 mg/g 和 44.029 mg/g，与实验值(46.00 mg/g 和 58.34 mg/g)接近，进一步暗示 Fe_3O_4@HCO 吸附 Sb(III)和 Sb(V)动力学过程遵循准二级动力学模型，即 Sb(III)和 Sb(V)的整个吸附过程受固液界面化学反应的控制[7]。

2.6 吸附机理

通过上述分析总结，推测 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的机理主要有：

1) 准二级动力学模型可较好地拟合 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的动力学过程，暗示了吸附过程中 Sb(III)和 Sb(V)离子受到固液界面所发生的化学反应控制[12, 18, 25]。同时，Elovich 模型也能描述 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)的动力学过程，暗示了非均质层扩散反应在吸附过程中也起了一定的作用[12, 34]。此外，文献[7, 18]中报道铁基质吸附剂吸附锑的动力学过程可以用多种模型来拟合，推测 HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附 Sb(III)和 Sb(V)有不同的吸附途径；且 HCO-$(Fe_3O_4)_x$具有很大的比表面积，可提供更多的吸附位点，吸附更均匀。

2) 多种配位体交换反应在吸附过程中起到主要的作用。HCO-$(Fe_3O_4)_x$合成制备过程中，随着 Fe_3O_4的掺杂生成了 $FeCe_2O_4$化合物(见式(5))，与抛光污泥相比，也带入了更多的负电荷。吸附锑时，$FeCe_2O_4$水解过程中先与水之间发生电子、离子转移，形成双电子层结构，生成高比表面积且表面具体大量的羟基的无定型水合铁氧化物 X≡Fe—OH[18, 49]，然后在铁氧化膜上通过配位体交换反应与 Sb(III)或 Sb(V)生成 $FeOH_2SbO_3$(见式(8))、X≡Fe—$Sb(OH)_2$(见式(9))、$FeOSb(OH)_6$(见式(12))和 Fe—O—$Sb(OH)_5^-$(见式(13))等化合物[12, 18]，使锑得到去除，其过程如图 7 所示。

表 4 吸附动力学模型参数

Table 4 Parameters of adsorption kinetics model

Sb valence state	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second-order model		
	q_e/(mg·g^{-1})	k_1/min^{-1}	R^2	q_e/(mg·g^{-1})	k_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2
Sb(III)	32.575	0.018	0.945	37.845	0.001	0.985
Sb(V)	39.810	0.018	0.923	44.029	0.001	0.982

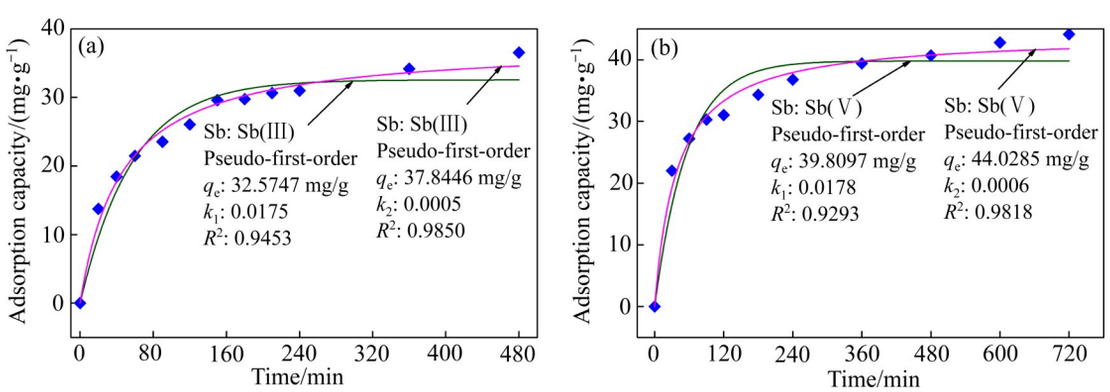

图 6 HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂吸附 Sb(III)和 Sb(V)的动力学模型图

Fig. 6 Kinetic model diagram of adsorption of Sb(III) and Sb(V) by HCO-$(Fe_3O_4)_x$ composite adsorbent: (a) Sb(III); (b) Sb(V)

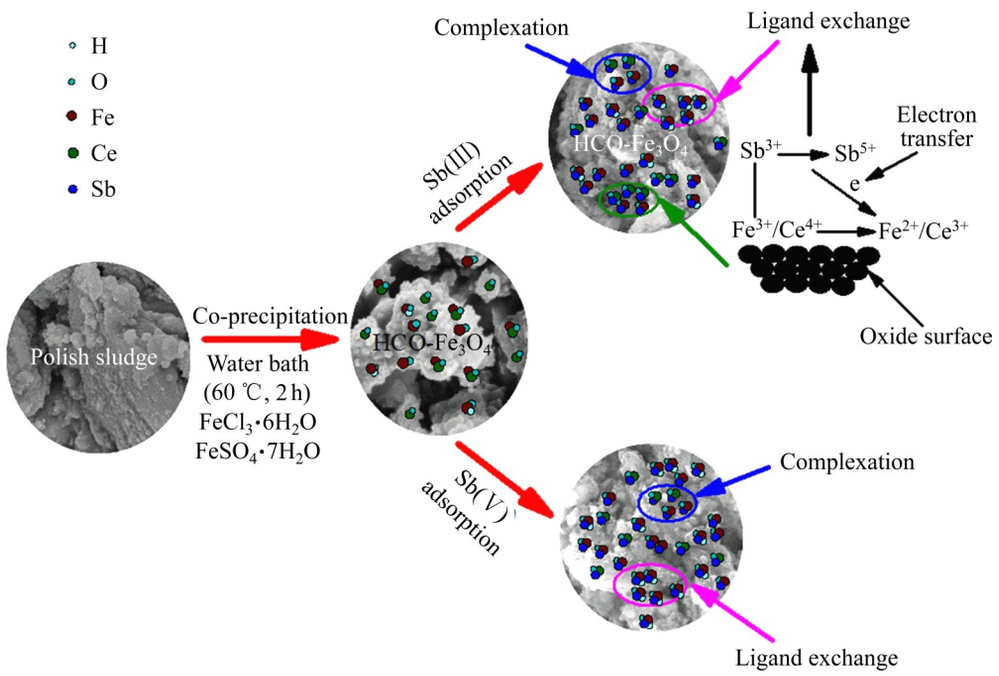

图 7　HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 复合吸附剂的形成过程及对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附机理

Fig. 7　Formation process of HCO-$(Fe_3O_4)_x$ composite adsorbent and adsorption mechanism for Sb(III) and Sb(V)

3) 络合反应与氧化反应促进了吸附反应进行。从 XRD 谱(见图 2(a))和 XPS 谱(见图 2(c)、(e))的分析中可看出：HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 中的 Ce 主要以 CeO_2 和 Ce_2O_3 的形式存在，吸附 Sb(III)和 Sb(V)后，Ce(III)的峰结合能发生了迁移，表明 CeO_2 和 Ce_2O_3 通过络合反应与 Sb(III)或 Sb(V)反应生成的 $CeSbO_3$(见式(6))或 $CeSbO_4$(见式(11))等形式的 Ce-O-Sb 化合物[18]，从而使水溶液中锑离子得到去除。进一步对吸附 Sb(III)后的剩余产物 Sb 3d 进行 XPS 分析(见图 2(f))发现：在结合能为 531.68 eV 处出现一个较为突出的峰，表明存在V价态的锑[25])，而由图 2(c)和(e)也可发现，Ce 和 Fe 的峰结合能发生迁移，考虑到 CeO_2 具有氧化性[50−51]，推断 Sb(III)在吸附过程中能够被 CeO_2 和 Fe_2O_3 等氧化为 Sb(V)(见(式(7)和(10))，进一步形成了新的 Ce-O-Sb 和 Fe-O-Sb 络合物形成[18, 25]，再发生式(8)~(11)的反应能使 Sb(V)得到去除。此外，对吸附 Sb(V)后的产物进行分析表明未见 Sb(III)吸收峰(见图 2(f))，即该过程未发生还原反应。

$$Ce_2O_3+2Sb(OH)_3 \longrightarrow 2CeSbO_3+3H_2O \quad (6)$$

$$2Ce^{4+}+Sb^{3+} \longrightarrow 2Ce^{3+}+Sb^{5+} \quad (7)$$

$$FeOOH+SbO_3^{3-}+H^+ \longrightarrow FeOH_2SbO_3+H_2O \quad (8)$$

$$X{\equiv}Fe{-}OH+Sb(OH)_3 \longrightarrow X{\equiv}Fe{-}Sb(OH)_2+H_2O \quad (9)$$

$$FeO{\cdot}Fe_2O_3+Sb^{3+}+H^+ \longrightarrow Sb^{5+}+FeO+H_2O \quad (10)$$

$$Ce_2O_3+Sb(OH)_6^-+H^+ \longrightarrow CeSbO_4+H_2O \quad (11)$$

$$FeOOH+Sb(OH)_6^-+H^+ \longrightarrow FeOSb(OH)_6+H_2O \quad (12)$$

$$X{\equiv}Fe{-}OH+Sb(OH)_6^- \longrightarrow Fe{-}O{-}Sb(OH)_5^-+H_2O \quad (13)$$

综上所述可知，HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附 Sb(III)和 Sb(V)的机理主要包括在吸附剂表面发生配位体交换反应、络合反应等化学反应。此外，Sb(III)还会与 CeO_2 和 Fe_2O_3 发生氧化反应，这也是 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附 Sb(III)和 Sb(V)的差异所在。

2.7　吸附解吸

根据文献[18]的研究结论，采用 0.1 mol/L NaOH 溶液对 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附后的 Sb(III)和 Sb(V)进行解吸再生试验，以评价 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 的可重复利用性能，其结果如表 5 所示。由表 5 可知，初次使用 HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附剂对 20 mg/L 的 Sb(III)和 Sb(V)的吸附去除率分别为 98.17% 和 91.46%，在经过 3 次吸附/解吸后，HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附去除率分别为 86.55% 和 71.33%；且经过 4 次吸附/解吸后，HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 吸附剂对 Sb(III)的吸附去除率仍大于 70%，与 Ce-Fe_3O_4 再生使用性

能接近[18]，体现了良好的再生性能，为HCO-$(Fe_3O_4)_x$的重复利用和Sb的回收奠定了良好的基础，具有潜在的经济使用价值。

表5 HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂对Sb(III)和Sb(V)吸附/解吸过程中去除率的变化

Table 5 Changes of removal rate of Sb(III) and Sb(V) in adsorption/desorption process with HCO-$(Fe_3O_4)_x$ composite adsorbent

Sb valence state	Removal rate/%					
	0	1	2	3	4	5
Sb(III)	98.17	94.25	90.37	86.55	74.68	62.78
Sb(V)	96.86	91.46	83.28	71.33	54.39	–

3 结论

1) 制备过程中Ce、Fe摩尔比会影响HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附除锑效果，当Ce、Fe摩尔比分别为1:0.67和1:1时对Sb(III)和Sb(V)吸附效果较好。

2) 溶液pH对HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)的影响较小，但对吸附Sb(V)的影响较大，其最佳吸附Sb(III)和Sb(V)的pH分别为3和2。

3) 最佳吸附条件下，HCO-$(Fe_3O_4)_x$复合吸附剂对Sb(III)和Sb(V)的最大吸附量分别为46.00 mg/g和58.34 mg/g。

4) HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)和Sb(V)的吸附过程受化学反应的控制，其吸附机理主要为与无定型水合铁氧化物X≡Fe—OH发生配位体交换反应、与CeO_2或Ce_2O_3络合反应，使锑去除。

5) HCO-$(Fe_3O_4)_x$吸附Sb(III)过程中与CeO_2和Fe_3O_4发生氧化反应，这是与吸附Sb(V)主要差异。总体而言，HCO-$(Fe_3O_4)_x$对Sb(III)和Sb(V)均具有较大的吸附容量和较快的吸附速度，在去除水溶液中锑离子方面体现了潜在的应用前景。

REFERENCES

[1] 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]. J Environ Manage, 2015, 151: 326−342.

[2] LI J, ZHENG B, HE Y, et al. Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review[J]. Ecotox Environ Safe, 2018, 156: 125−134.

[3] 刘晓芸, 刘晶晶, 柯 勇, 等. 水体中锑的形态及转化规律研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1330−1346.
LIU Xiao-yun, LIU Jing-jing, KE Yong, et al. Research progress on speciation of antimony in natural water[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1330−1346.

[4] HU X, KONG L, HE M, et al. Kinetics and mechanism of photopromoted oxidative dissolution of antimony trioxide[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(24): 14266−14272.

[5] HE M, WANG X, WU F, et al. Antimony pollution in China[J]. Sci Total Environ, 2012, 421/422: 41−50.

[6] FU Z, WU F, AMARASIRIWARDENA D, et al. Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China[J]. Sci Total Environ, 2010, 408(16): 3403−3410.

[7] DENG R, SHAO R, REN B, et al. Adsorption of antimony (III) onto Fe(III)-treated humus sludge adsorbent: Behavior and mechanism insights[J]. Pol J Environ Stud, 2019, 28(2): 577−586.

[8] MENDIL D, BARDAK H, TUZEN M, et al. Selective speciation of inorganic antimony on tetraethylenepentamine bonded silica gel column and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2013, 107: 162−166.

[9] MIAO Y, HAN F, PAN B, et al. Antimony(V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger[J]. J Environ Sci-China, 2014, 26(2): 307−314.

[10] 张菊梅, 刘灵飞, 龙 健, 等. 土壤锑污染及其修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(4): 61−70.
ZHANG Ju-mei, LIU Ling-fei, LONG Jian, et al. Research progress on soil antimony pollution and its remediation technology[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(4): 61−70.

[11] 汪振文, 王会才, 杨继斌, 等. 吸附法去除水中重金属复合污染物的研究状况[J]. 稀有金属, 2020, 44(1): 87−99.
WANG Zhen-wen, WANG Hui-cai, YANG Ji-bin, et al. Removal of heavy metal complex pollutants in water by adsorption[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(1): 87−99.

[12] ZHANG J, DENG R, REN B, et al. Preparation of a novel Fe_3O_4/HCO composite adsorbent and the mechanism for the removal of antimony(III) from aqueous solution[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 13021.

[13] MITTAL V K, BERA S, NARASIMHAN S V, et al. Adsorption behavior of antimony(III) oxyanions on magnetite surface in aqueous organic acid environment[J]. Appl Surf Sci, 2013, 266: 272−279.

[14] 邓仁健, 唐智娥, 任伯帜, 等. 响应曲面法优化Fe(III)改性卡氏变形杆菌吸附去除Sb(V)及其机理[J]. 环境科学研究, 2020, 33(12): 2888−2897.
DENG Ren-jian, TANG Zhi-e, REN Bo-zhi, et al. Optimization and mechanism of Sb(V) removal from aqueous solution by Fe(III) modified *Proteus cibarius* with response surface methodology[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(12): 2888−2897.

[15] BISWAS B K, INOUE J, KAWAKITA H, et al. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste[J]. J Hazard Mater, 2009, 172(2): 721−728.

[16] 徐 伟, 刘锐平, 曲久辉, 等. 铁锰复合氧化物吸附去除五价锑性能研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 270−275.
XU Wei, LIU Rui-ping, QU Jiu-hui, et al. The adsorption behaviors of Fe-Mn binary oxide towards Sb(V)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(2): 270−275.

[17] 刘 学, 李小燕, 陈玉洁, 等. 石墨负载纳米零价铁去除溶液中U(VI)[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1967−1973.
LIU Xue, LI Xiao-yan, CHEN Yu-jie, et al. Removal of U(VI) in aqueous solution by graphite loading nano-zero-valent iron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1967−1973.

[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]. J Hazard Mater, 2017, 329: 193−204.

[19] SHI S, YANG J, LIANG S, et al. Enhanced Cr(VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 particles[J]. Sci Total Environ, 2018, 628/629: 499−508.

[20] YANG Q, WANG X, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. Bioresource Technol, 2018, 247: 537−544.

[21] CHUBAR N, GERDA V, BANERJEE D, et al. Influence of 300 ℃ thermal conversion of Fe-Ce hydrous oxides prepared by hydrothermal precipitation on the adsorptive performance of five anions: Insights from EXAFS/XANES, XRD and FTIR (companion paper)[J]. J Colloid Interf Sci, 2017, 491: 111−122.

[22] SUN J, ZHANG X, ZHANG A, et al. Preparation of Fe-Co based MOF-74 and its effective adsorption of arsenic from aqueous solution[J]. J Environ Sci-China, 2019, 80: 197−207.

[23] REDDY D H K, YUN Y. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification[J]. Coordin Chem Rev, 2016, 315: 90−111.

[24] ZHANG Y, YANG M, DOU X M, et al. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: Role of surface properties[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(18): 7246−7253.

[25] WANG L, WANG J, WANG Z, et al. Synthesis of Ce-doped magnetic biochar for effective Sb(V) removal: Performance and mechanism[J]. Powder Technol, 2019, 345: 501−508.

[26] WANG L, WANG J, WANG Z, et al. Enhanced antimonate (Sb(V)) removal from aqueous solution by La-doped magnetic biochars[J]. Chem Eng J, 2018, 354: 623−632.

[27] SON E, POO K, CHANG J, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass[J]. Sci Total Environ, 2018, 615: 161−168.

[28] CHEN B, ZHU Z, GUO Y, et al. Facile synthesis of mesoporous Ce-Fe bimetal oxide and its enhanced adsorption of arsenate from aqueous solutions[J]. J Colloid Interf Sci, 2013, 398: 142−151.

[29] ZHANG Y, DOU X, ZHAO B, et al. Removal of arsenic by a granular Fe-Ce oxide adsorbent: Fabrication conditions and performance[J]. Chem Eng J, 2010, 162(1): 164−170.

[30] 郭学益, 田庆华, 刘 咏, 等. 有色金属资源循环研究应用进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1859−1901.
GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LIU Yong, et al. Progress in research and application of non-ferrous metal resources recycling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1859−1901.

[31] 姚华辉, 蔡练兵, 刘 维, 等. 我国金属矿山废石资源化综合利用现状与发展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1649−1660.
YAO Hua-hui, CAI Lian-bing, LIU Wei, et al. Current status and development of comprehensive utilization of waste rock in metal mines in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1649−1660.

[32] LI Y, GENG B, HU X, et al. Preparation and characterization of iron-copper binary oxide and its effective removal of antimony(III) from aqueous solution[J]. Water Science & Technology, 2016, 74(2): 393−401.

[33] XI J, HE M, LIN C, et al. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. Microchem J, 2011, 97(1): 85−91.

[34] FAN H, 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]. Chem Eng J, 2016, 286: 128−138.

[35] GUO X, WU Z, HE M, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure[J]. J Hazard Mater, 2014, 276: 339−345.

[36] XU W, WANG H, LIU R, et al. The mechanism of antimony (III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binanr oxide[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 363: 320−326.

[37] KOLBE F, WEISS H, MORGENSTERN P, et al. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 357: 460−465.

[38] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y, et al. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II . Relevant solution chemistry[J]. Earth Science Reviews, 2002, 59: 265−285.

[39] FARQUHAR M L, CHARNOCK J M, LIVENS F R, et al. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(8): 1757−1762.

[40] HAYES K F, PAPELIS C, LECKIE J O, et al. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/ solution interfaces[J]. J Colloid Interf Sci, 1987, 115: 564−572.

[41] DENG R J, JIN C S, REN B Z, et al. The potential for the treatment of antimony-containing wastewater by iron-based adsorbents[J]. Water, 2017, 9(10): 794.

[42] LI X, DOU X, LI J, et al. Antimony(V) removal from water by iron-zirconium bimetal oxide: Performance and mechanism[J]. J Environ Sci, 2012, 24: 1197−1203.

[43] SHAN C, MA Z, TONG M, et al. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles[J]. J Hazard Mater, 2014, 268: 229−236.

[44] CHMIELEWSKÁ E, TYLUS W, DRÁBIK M, et al. Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal[J]. Micropor Mesopor Mat, 2017, 248: 222−233.

[45] WANG L, WAN C, LEE D J, et al. Biosorption of antimony (V) onto Fe(III) -treated aerobic granules[J]. Bioresource Technol, 2014, 158: 351−354.

[46] WEI X, HONGJIE W, RUIPING L, et al. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide[J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 363: 320−326.

[47] ANIRUDHAN T S, SUCHITHRA P S, RADHAKRISHNAN P G. Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions[J]. Appl Clay Sci, 2009, 43(3/4): 336−342.

[48] ROOYGAR A A, MALLAH M H, ABOLGHASEMI H, et al. New “magmolecular” process for the separation of antimony(III) from aqueous solution[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(11): 3545−3554.

[49] 盛田田. 燃煤灰渣/四氧化三铁改性复合吸附剂对水中低浓度砷的处理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 44−47.
SHENG Tian-tian. Adsorption activity of low concentration arsenic on amended honeycomb cinder/Fe_3O_4 composite[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 44−47.

[50] 何丽芳, 廖银念, 陈礼敏, 等. 纳米CeO_2催化氧化甲苯的形貌效应研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2412−2421.
HE Li-fang, LIAO Yin-nian, CHEN Li-min, et al. Shape effect of ceria nanocrystals with various morphologies on toluene catalytic oxidation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(9): 2412−2421.

[51] BASU T, NANDI D, SEN P, et al. Equilibrium modeling of As(III , V) sorption in the absence/presence of some groundwater occurring ions by iron(III) -cerium(IV) oxide nanoparticle agglomerates: A mechanistic approach of surface interaction[J]. Chem Eng J, 2013, 228: 665−678.

Difference and mechanism of Sb(III) and Sb(V) adsorption and removal by HCO-$(Fe_3O_4)_x$

DENG Ren-jian[1], CHEN Yi-lin[1], ZHANG Jun[1], REN Bo-zhi[1], ZHOU Sai-jun[1], XIE Fu-bing[2]

(1. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;
2. Hunan Jingyi Environmental Protection High Tech Development Co., Ltd., Xiangtan 411201, China)

Abstract: A new HCO-$(Fe_3O_4)_x$ composite adsorbent was prepared by co-precipitation method in cerium-rich grinding and polishing sludge(hydrous ceric oxide, HCO), with Sb(III) and Sb(V) as treatment materials, respectively. The effects of molar ratio of Ce and Fe, pH, dosage and time on the adsorption of antimony by HCO-$(Fe_3O_4)_x$ were investigated. The isothermal adsorption model, adsorption kinetics and adsorption mechanism of HCO-$(Fe_3O_4)_x$ were studied. The results show that HCO-$(Fe_3O_4)_x$ can effectively remove antimony ions from water, and the maximum adsorption capacities of Sb(III) and Sb(V) can reach 46.00 mg/g and 58.34 mg/g, respectively, under the conditions of molar ratio of Ce and Fe of 1∶0.67 and 1∶1, pH of 3 and 2, and temperature of 35 ℃. The adsorption processes of Sb(III) and Sb(V) by HCO-$(Fe_3O_4)_x$ are both in accordance with Langmuir isothermal adsorption model and quasi-second-order reaction kinetics model, with chemical adsorption as the mainstay. The characterization results of EDS, XRD and XPS show that the composite preparation of HCO and Fe_3O_4 increases the specific surface area and forms amorphous iron oxides, such as $FeCe_2O_4$, FeOOH, Fe_3O_4 and Fe_2O_3, which provides conditions for the formation of Fe-O-Sb and Ce-O-Sb complexes in the adsorption process and promotes the adsorption removal of Sb(III) and Sb(V).

Key words: HCO-$(Fe_3O_4)_x$ adsorbent; Sb(III); Sb(V); adsorption mechanism

---

Foundation item: Project(41672350) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (18A184) supported by Scientific Research of Hunan Provincial Education Department, China

Received date: 2021-05-13; **Accepted date:** 2021-08-12

Corresponding author: DENG Ren-jian; Tel: +86-18773255885; E-mail: deng800912@163.com

(编辑　李艳红)