



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202202014 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

苏文龙, 成应向, 陈韬, 等. 芬顿污泥制备磁性吸附剂去除水中 Sb(V)[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2165-2177. [SU Wenlong, CHENG Yingxiang, CHEN Tao, et al. Preparation of Fenton sludge-based magnetic adsorbent for Sb(V) removal from water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2165-2177.]

## 芬顿污泥制备磁性吸附剂去除水中 Sb(V)

苏文龙<sup>1,2</sup>, 成应向<sup>1,✉</sup>, 陈韬<sup>1</sup>, 李耀宇<sup>1</sup>, 李科林<sup>2</sup>, 侯红波<sup>2</sup>

1. 湖南省环境保护科学研究院, 水污染控制技术湖南省重点实验室, 长沙 410004; 2. 中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004

**摘要** 为实现芬顿污泥的有效处置, 开发了一种基于煅烧芬顿污泥制备磁性吸附剂的回收利用方法, 通过进一步酸改性优化吸附性能, 用于去除水中的 Sb(V)。结果表明, 350 °C 煅烧并以硫酸改性的磁性吸附剂 (AFS350) 具有粗糙的多介孔结构和较大的比表面积, 主要成分为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和碳; 准二级动力学模型、Elovich 动力学模型、颗粒内扩散模型、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型对 AFS350 吸附 Sb(V) 拟合效果好, 表明吸附为多层异质化学吸附, 吸附速率由膜扩散和颗粒内扩散速率共同控制; 机理分析认为, AFS350 对 Sb(V) 的吸附以形成 Fe—O—Sb 配位结构的内层络合作用为主。Sb(V) 的吸附受多因素影响, 酸性条件和升温有利于吸附进行, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 会抑制 AFS350 对 Sb(V) 的吸附。AFS350 可进行多次脱附再生, 对实际废水处理去除率接近 100%, 表明 AFS350 是一种有效的磁性吸附剂, 煅烧制备磁性吸附剂是实现芬顿污泥再利用的可行途径。

**关键词** 芬顿污泥; 回收利用; 煅烧; 磁性吸附剂; 水中 Sb(V)

芬顿 (Fenton) 工艺具有氧化性强、反应速率快等优点, 广泛应用于造纸、纺织、制药和制油等行业难降解废水的处理。但芬顿工艺会产生大量成分复杂的芬顿污泥, 需要进行处理以满足环境要求, 填埋、焚烧等传统处理方式会造成二次污染并增加成本, 芬顿污泥的处理难题已成为限制芬顿工艺推广应用的阻碍<sup>[1]</sup>。由于芬顿试剂含有大量亚铁盐, 芬顿污泥中铁的质量分数可达 30%~60%<sup>[2]</sup>, 具有较高的资源化利用潜力。目前, 芬顿污泥的再利用方法主要包括回用于类芬顿工艺、制备催化剂、制备铁盐和亚铁盐等<sup>[3-6]</sup>。已有研究表明, 主要成分为氢氧化铁和有机物的芬顿污泥可通过热处理转化为磁性铁氧化物和碳材料<sup>[7-8]</sup>, 铁氧化物和碳材料又可协同吸附重金属<sup>[9]</sup>。因此, 通过热处理将芬顿污泥转化为磁性吸附材料具有一定可行性<sup>[10]</sup>。

常用的污泥热处理方法包括水热碳化法和热解法<sup>[11]</sup>。TONG 等<sup>[1]</sup>通过水热碳化法将芬顿污泥转化为具有良好可回收性的磁性氨化水合炭, 对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附容量达 359 mg·g<sup>-1</sup>。WANG 等<sup>[12]</sup>通过 400 °C 热解将芬顿污泥转化为具有高电容和优异导电性的磁性生物炭, 用于增强厌氧消化, 可显著提高甲烷产量。陈丽群<sup>[13]</sup>以芬顿污泥和造纸黑液木质素为原料, 热解制备出具有优异吸附和再生性能的磁性活性炭, 对亚甲基蓝和苯酚的平衡吸附量分别为 314 mg·g<sup>-1</sup> 和 98 mg·g<sup>-1</sup>, 高于文献报道中的大部分磁性吸附剂。与水热碳化法相比, 热解法无需高压环境, 过程中不产生废液, 有望

收稿日期: 2022-02-19; 录用日期: 2022-06-24

基金项目: 湖南省重点领域研发计划项目 (2019SK2281)

第一作者: 苏文龙 (1989—), 男, 硕士研究生, [xiaosumail@163.com](mailto:xiaosumail@163.com); ✉通信作者: 成应向 (1965—), 男, 研究员, [chengrui524@163.com](mailto:chengrui524@163.com)

作为制备新型芬顿污泥基磁性材料的方法。重金属锑(Sb)及其化合物对人体和环境生物具有毒性作用,被多国列为重点污染物。Sb在自然水体中主要以Sb(V)价态存在,Sb(V)的迁移率和溶解度也均大于Sb(III),研究去除水中Sb(V)的有效方法具有重要意义<sup>[14]</sup>。

本研究选择Sb(V)作为目标污染物,通过煅烧焦化废水芬顿污泥制备磁性吸附剂,并采用酸改性优化对Sb(V)的吸附性能,考察了pH、共存离子等因素对吸附效果的影响,对吸附实验数据进行了动力学和等温吸附拟合,结合材料表征,分析了磁性吸附剂吸附Sb(V)的机理,此外,考察了吸附剂对实际废水的处理性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

芬顿污泥取自江西省某焦化厂,产自采用芬顿工艺的焦化废水深度脱色处理工序,所采集的污泥已经过离心机脱水,含水量约为80%。芬顿污泥采集至实验室后,于鼓风干燥箱中65℃干燥至恒重,先后经粉碎机和球磨机进行粉碎和研磨,密封保存待用。

### 1.2 磁性活性炭的制备及酸活化

取适量研磨后的芬顿污泥,于管式炉中密闭煅烧,煅烧温度为300~800℃,煅烧时间为3h,升温速率为20℃·min<sup>-1</sup>,降温方式为炉内自然降温,煅烧产物以FS和煅烧温度命名(FS350)。取2.5g芬顿污泥煅烧后产物投入100mL一定浓度的硫酸溶液中,70℃水浴加热搅拌1h,停止加热后继续搅拌冷却至室温,随后在磁铁辅助下分离出其中磁性材料,用水和无水乙醇清洗至pH呈中性,于真空干燥箱中65℃真空干燥,得到酸改性磁性材料,以AFS和煅烧温度命名(AFS350)。

### 1.3 主要实验仪器与试剂

管式炉(SKGL-1200,上海大恒光学精密机械有限公司);电子天平(ME206, Mettler Toledo);真空干燥箱(DZ-2BCIV,天津泰斯特仪器);电热鼓风干燥箱(GZX-9140MBE,上海博讯医疗生物仪器);粉碎机(YF6-2,浙江瑞安永历制药机械);行星球磨机(QM-QX1L,长沙米琪仪器);恒速电动搅拌器(JJ-4A,常州国宇仪器);恒温水浴锅(DZKW-D-1,北京永光明医疗仪器);恒温振荡器(HZQ-X300C,上海一恒科学仪器);电感耦合等离子体质谱仪(iCAP-RQ, America Thermo);X射线多晶衍射仪(SmartLab/3KW, Japan Rigaku)、振动样品磁强计(SQUID-VSM, America Quantum Design)、扫描电子显微镜(FEI Quanta 400 FEG, America FEI)、X射线透射电镜能谱仪(Edax applo xl, America EDAX)、傅立叶变换红外吸收光谱仪(Nicolet iS50 FT-IR, American Thermo)、比表面积及孔径分析仪(3Flex, America Micromeritics)、纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS90, England Malvern)

氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、氯化钠(NaCl)、硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)、无水氯化钙(CaCl<sub>2</sub>)、无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)、十八水硫酸铝(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O)、十水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O)和十二水磷酸三钠(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;砷标准溶液(1g·L<sup>-1</sup>)和五价锑标准溶液(1g·L<sup>-1</sup>)购于厦门海标科技有限公司;实验用水为超纯水。

### 1.4 批次实验

以五价锑标准溶液为母液稀释配制不同浓度的Sb(V)溶液,吸附和解吸实验均在恒温振荡器中进行,吸附转速为200r·min<sup>-1</sup>,解吸转速为250r·min<sup>-1</sup>,除等温吸附实验外,其他实验温度均为25℃。煅烧温度、酸改性和pH影响实验的Sb(V)溶液初始质量浓度分别为0.474、0.683和0.883mg·L<sup>-1</sup>,吸附剂投加量分别为1.5、0.5和0.5g·L<sup>-1</sup>,反应时间为4h。动力学、等温吸附、共存离子和再生利用实验的吸附剂投加量均为1g·L<sup>-1</sup>,pH均为4(通过NaOH和HNO<sub>3</sub>调节);动力学实验选择Sb(V)溶液初始质量浓度为0~30mg·L<sup>-1</sup>内的3个浓度;等温吸附实验温度选择15、25和35℃,Sb(V)溶液初始质量浓度选择0~100mg·L<sup>-1</sup>内的7个浓度;解吸实验振荡时间为3h,其他

实验反应时间为 6 h。

### 1.5 检测分析与表征

使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 检测溶液中的 Sb 和 Fe 的浓度。对 AFS350 等材料进行表面面积分析 (BET)、X 射线衍射分析 (XRD)、傅里叶红外光谱分析 (FTIR)、磁滞回线分析 (VSM)、扫描电镜和 X 射线能谱分析 (SEM+EDS)、X 射线光电子能谱分析 (XPS)、电动电势分析 (Zeta 电位), 探究材料颗粒特性及对 Sb(V) 的吸附机制。

### 1.6 数据处理

去除率、吸附量和解吸率根据式 (1)、式 (2) 和式 (3) 计算。

$$R_q = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = (C_0 - C_t)V / m \quad (2)$$

$$R_d = C_d V_d \times 100\% / (C_0 - C_t)V \quad (3)$$

式中:  $R_q$  为去除率, %;  $Q_e$  为吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $R_d$  为解吸率, %;  $C_0$  和  $C_t$  分别为 Sb(V) 溶液初始质量浓度和  $t$  时刻或吸附结束后 Sb(V) 溶液质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g;  $C_d$  为解吸液中 Sb(V) 质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V_d$  为解吸液体积, L。

吸附动力学拟合根据准一级动力学模型 (式 (4))、准二级动力学模型 (式 (5))、Elovich 模型 (式 (6)) 和颗粒内扩散模型 (式 (7)) 计算。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (5)$$

$$q_t = (\ln(\alpha\beta) + \ln t) / \beta, \quad (6)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为饱和吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, min;  $k_1$  为准一级反应动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级反应动力学常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ;  $\alpha$  为起始吸附速率,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ ;  $\beta$  为与表面覆盖度和化学吸附活化能有关的解吸常数,  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $k_p$  为颗粒内扩散速率常数,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$ ;  $C$  为常数,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

吸附等温线拟合根据 Langmuir 模型 (式 (8) 和式 (9))、Freundlich 模型 (式 (10)) 和 Temkin 模型 (式 (11) 和式 (12)) 计算。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (8)$$

$$R_L = 1 / (1 + K_L \times C_0) \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

$$q_e = RT \ln(A_T C_e) / b_T \quad (11)$$

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (12)$$

式中:  $q_e$  和  $q_m$  分别为平衡吸附容量和理论最大吸附容量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_e$  为平衡质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 吸附系数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  和  $1/n$  为 Freundlich 常数;  $T$  为绝对温度, K;  $b_T$  为与吸附热有关的常数,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为热力学常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $B_T$  为 Temkin 常数;  $A_T$  为对应最大结合能的平衡结合常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性吸附剂制备条件

煅烧温度直接影响制备材料的成分、形貌和稳定性。不同温度煅烧产物对 Sb(V) 的去除情况

见图1。同条件下FS350对Sb(V)去除率最高。使用酸液对材料进行改性,可提高孔隙度,暴露出更多的活性基团和吸附位点。本研究选择硫酸溶液对煅烧材料进行改性,不同浓度硫酸溶液改性后的FS350对Sb(V)的去除率变化见图2。0.2 mol·L<sup>-1</sup>的硫酸溶液改性效果最佳,将其命名为AFS350且用于后续实验。

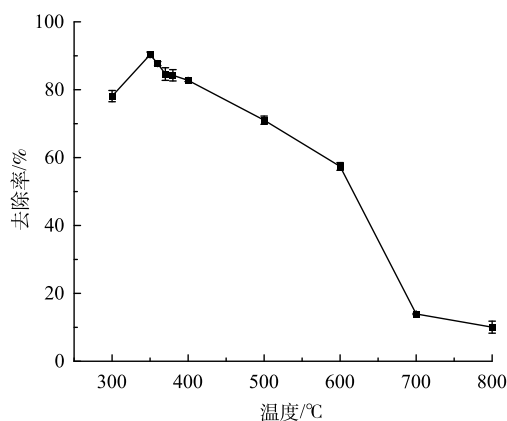


图1 煅烧温度对Sb(V)去除率的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature on Sb(V) removal rate

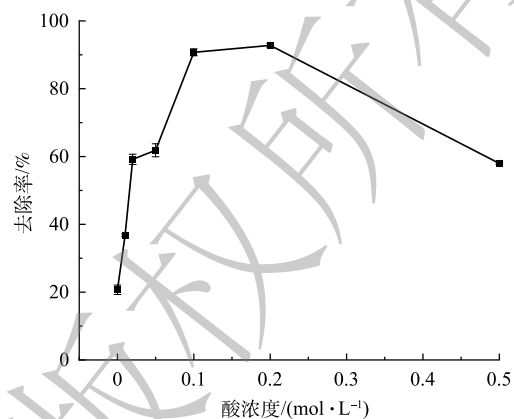


图2 改性酸浓度对Sb(V)去除率的影响

Fig. 2 Effect of modified acid concentration on Sb(V) removal rate

## 2.2 材料颗粒特性

由图3可见,FS350与AFS350具有粗糙的多孔结构,存在不规则的孔洞,其中AFS350经酸液溶蚀后,表面更粗糙,孔洞更多。EDS表征显示,AFS350中Fe、O和C元素的质量占比分别为51.2%、24.6%和19.9%,Na、Si、Ca等其他元素共计占比约4.3%,Fe、O、C元素的原子比为1:1.68:1.79。由图4可见,原始芬顿污泥和FS350的颗粒粒径在65 μm以内,20 μm左右分布最多。

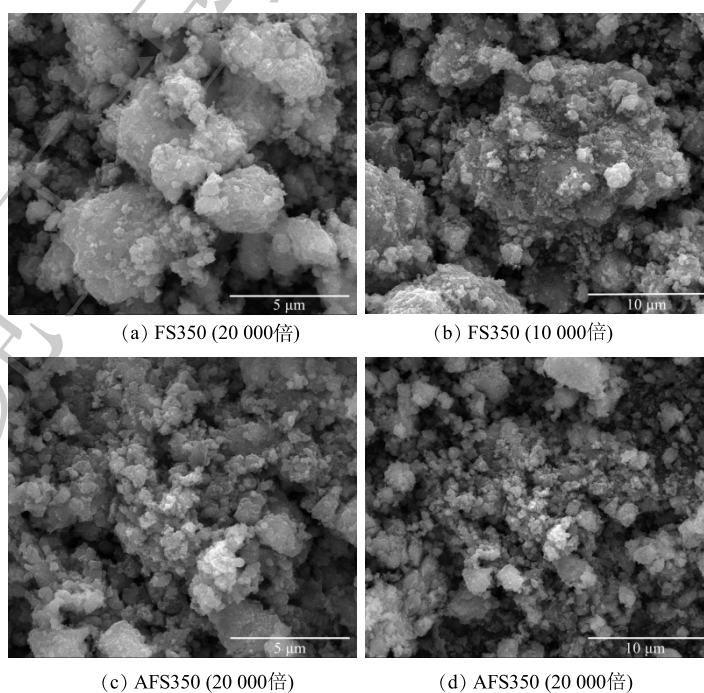


图3 FS350和AFS350的SEM图像

Fig. 3 SEM images of FS350 and AFS350

AFS350 的粒径分布在 0~250  $\mu\text{m}$ ，由于存在略微的团聚，酸改性后的颗粒粒径有所增大。原始芬顿污泥、FS350 和 AFS350 的比表面积分别为 80.2、55.2 和 63.8  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，孔径体积分别为 0.144、0.128 和 0.166  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径分别为 6.42、7.99 和 8.88 nm。由图 5 可见，AFS350 的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线符合 IV 型吸附等温线，存在明显的吸附回滞环，表明 AFS350 为裂隙孔材料，孔形可能为狭长裂口形，对  $\text{N}_2$  的吸附是在介孔吸附剂上的物理吸附，对应有毛细凝聚现象的单层吸附体系<sup>[15]</sup>。

由图 6 可见， $2\theta$  为 30.3°、35.7°、43.4°、

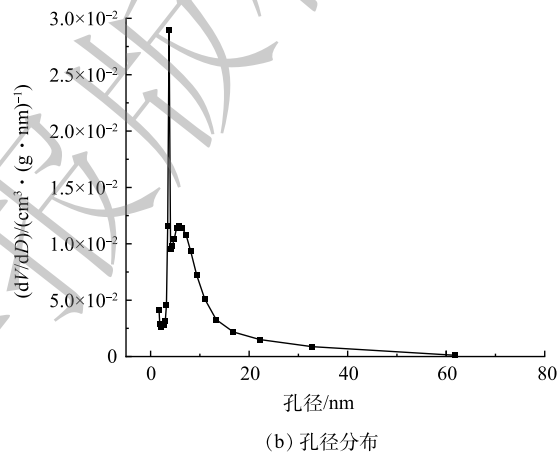
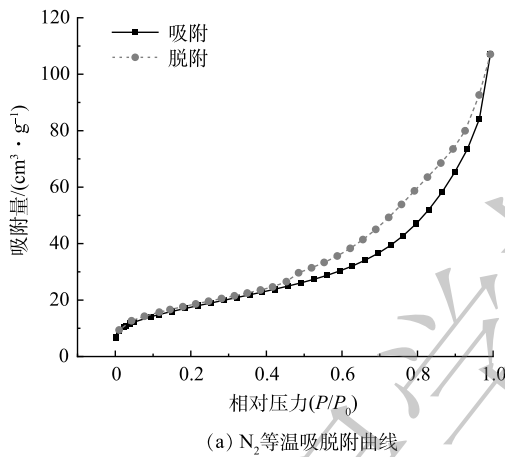


图 5 AFS350 的  $\text{N}_2$  吸脱附分析

Fig. 5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption analysis of AFS350

53.9°、57.3°、63° 的衍射峰与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准谱 (PDF#89-0688) 上 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面对应良好。这表明 2 种材料的主要成分为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。由图 7 可见，FS350 和 AFS350 的饱和磁强度分别为 24.8  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  和 26.1  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在磁场作用下可快速聚集沉降，为其从溶液中快速分离提

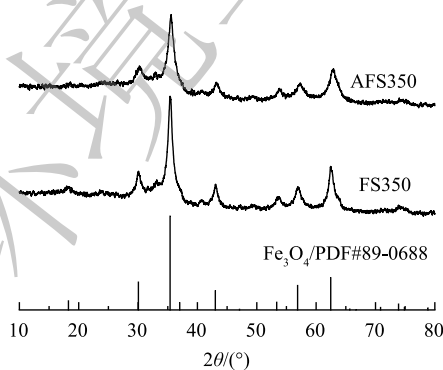


图 6 FS350 和 AFS350 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of FS350 and AFS350

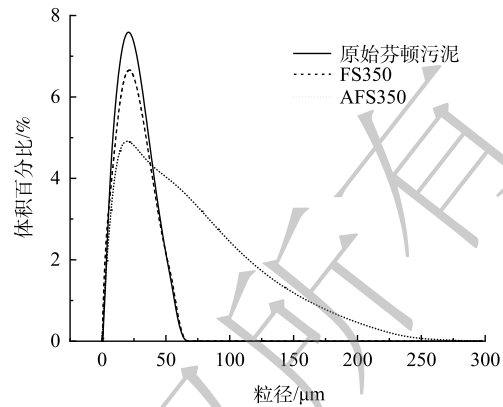


图 4 颗粒粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution chart

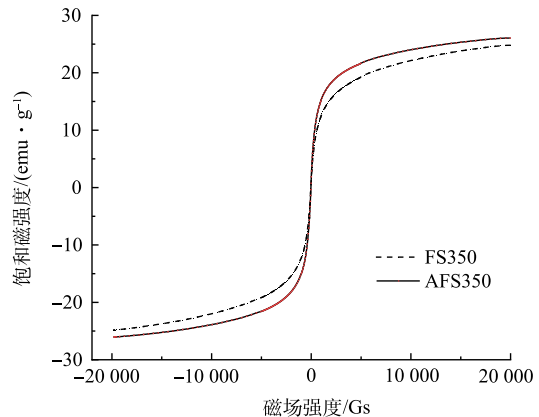


图 7 FS350 和 AFS350 的磁滞曲线

Fig. 7 Magnetic hysteresis loops of FS350 and AFS350

供基础。

由图8可见, 3 419  $\text{cm}^{-1}$  强而宽的吸收峰归因于羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动。表明存在吸附水<sup>[16]</sup>。1 625  $\text{cm}^{-1}$  和 1 035  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰归因于  $\text{COOH}$  基团<sup>[16]</sup>, 1 385  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归因于  $-\text{OH}$  的弯曲振动<sup>[17]</sup>, 1 120  $\text{cm}^{-1}$  处的峰可能与  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动和  $-\text{OH}$  的弯曲振动有关<sup>[18]</sup>, 568  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰归因于  $\text{Fe}-\text{O}$  官能团的伸缩振动, 表明材料中存在铁氧化物<sup>[16]</sup>。以上结果表明, AFS350 表面含有较丰富的羟基和羧基<sup>[1]</sup>。AFS350 的羟基伸缩振动峰峰强和峰宽均较 FS350 显著增加。这是因为酸改性向 FS350 中引入了新的羟基, 酸溶蚀作用也使其暴露出更多的功能基团。

### 2.3 溶液 pH 对 Sb(V) 吸附的影响

溶液 pH 会影响吸附剂与吸附质的表面带电情况, 对 Sb(V) 的吸附产生直接影响。由图9可见, 在 pH 为 3~10 时, Sb(V) 的去除率随 pH 升高先缓慢后迅速降低。这是因为 Sb(V) 在  $\text{pH} > 3$  的溶液中主要以  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  形式存在<sup>[19]</sup>, 而图10中 AFS350 的等电点为 6.42, 当  $\text{pH} > 6.42$  时 AFS350 表面带负电荷, 因此当溶液 pH 呈碱性时, AFS350 对  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  的排斥力占主导, 导致其对 Sb(V) 的吸附量显著降低。根据不同 pH 下 AFS350 对 Sb(V) 的去除率变化, 确定最佳 pH 为 4。结果表明, AFS350 在 pH 为 7 时铁溶出量最低, 酸性条件下的铁溶出量高于碱性条件。这是由于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在酸碱条件下不同存在形式的原因。集中式生活饮用水地表水源地的铁含量标准限值为  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与之相比, 绝大多数情况下 AFS350 的铁溶出量是安全的。

### 2.4 吸附动力学

AFS350 对 Sb(V) 的吸附量随时间的变化如图11所示, 表现出随时间增加先快速吸附后缓慢吸附至平衡的曲线形态。动力学模型拟合参数见表1, 结果表明, AFS350 吸附 Sb(V) 与准二级动力学模型更为符合, 可决系数  $R^2$  大于 0.98, 高于准一级动力学, 这说明 AFS350 有饱和吸附点<sup>[20]</sup>, 对 Sb(V) 的吸附主要为化学吸附<sup>[21]</sup>, 吸附速率与驱动力的平方成正比关系<sup>[22]</sup>。准一级动力学模型拟合的  $R^2$  值 (0.94~0.95) 也较高, 表明还存在着非主导的物理吸附过程, 这与材料本身的物理特性有关。此外, AFS350 对 Sb(V) 的吸附还符合 Elovich 模型 ( $R^2 > 0.99$ ), 说明该吸附为非

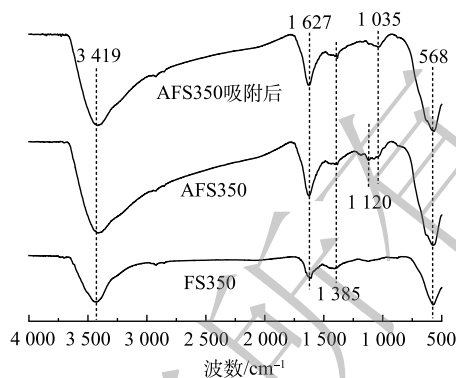


图8 FS350 和 AFS350 的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of FS350 and AFS350

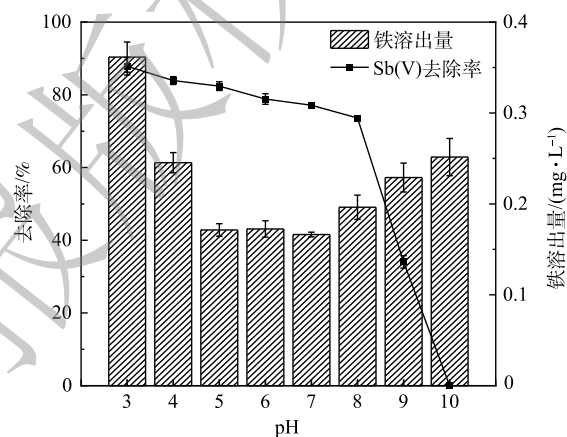


图9 不同 pH 对 Sb(V) 吸附和铁浸出量影响

Fig. 9 Effects of different pH on Sb(V) adsorption and iron leaching

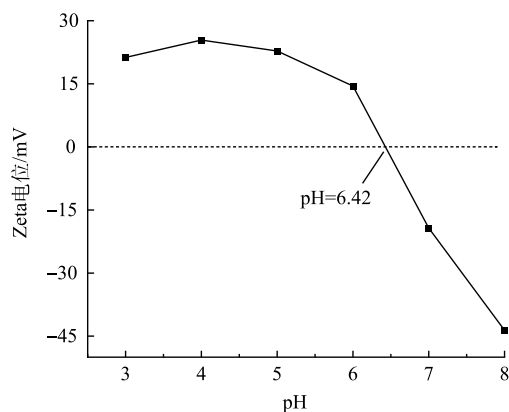


图10 AFS350 的 Zeta 电位图

Fig. 10 Zeta potential of AFS350 at different solution pH

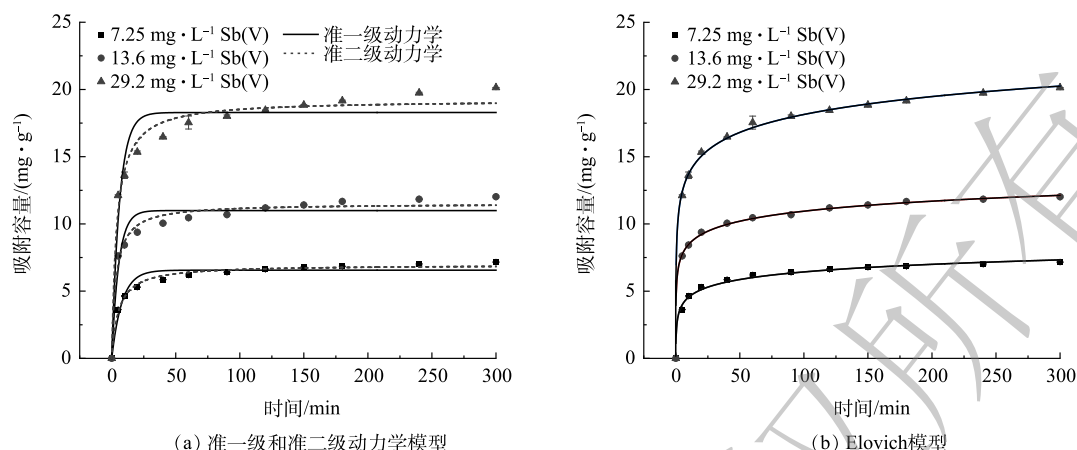


图 11 AFS350 吸附 Sb(V) 的吸附动力学模型

Fig. 11 Adsorption kinetics of Sb(V) adsorption by AFS350

表 1 AFS350 吸附 Sb(V) 的吸附动力学模型参数

Table 1 Adsorption kinetic fitting parameters of Sb(V) adsorption by AFS350

初始质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich模型		
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
7.25	0.125	6.56	0.953	0.027	6.96	0.991	21.7	1.23	0.994
13.6	0.184	11.0	0.941	0.026	11.5	0.981	287	0.931	0.999
29.2	0.165	18.3	0.940	0.014	19.2	0.982	242	0.520	0.999

均质表面吸附<sup>[23-24]</sup>, 吸附中可能发生了共用电子对及价电子的转移, 存在化学反应<sup>[20]</sup>。

颗粒内扩散模型可判定吸附过程中是否由颗粒内扩散起决定作用<sup>[25]</sup>,  $k_p$ 越大, 金属离子越容易在吸附材料表面进行内部扩散。粒子内扩散模型可分为2个阶段进行分别拟合, 一段为外表面扩散拟合, 另一段为内表面扩散拟合。

由图12和表2可见, 颗粒内扩散模型拟合的 $R^2$ 值高, 拟合图由两段直线组成, 将反应分为20 min前后2个阶段, 一阶段表示吸附质扩散到吸附剂表面的过程, 即膜扩散过程, 二阶段为吸附质在吸附剂空隙内扩散的过程, 即颗粒内扩散过程<sup>[22]</sup>。拟合结果中3个浓度的2个阶段拟合截距均不过零点, 说明颗粒内扩散速率不是控制 AFS350 吸附 Sb(V) 的唯一速率, 吸附速率是由膜扩散和颗粒内扩散速率共同决定的<sup>[22]</sup>。

## 2.5 吸附等温线

吸附等温线是在温度一定的条件下, 表达反应平衡时吸附量同溶液浓度之间关系的数学式, 可解释吸附现象的本质。由图13和表3

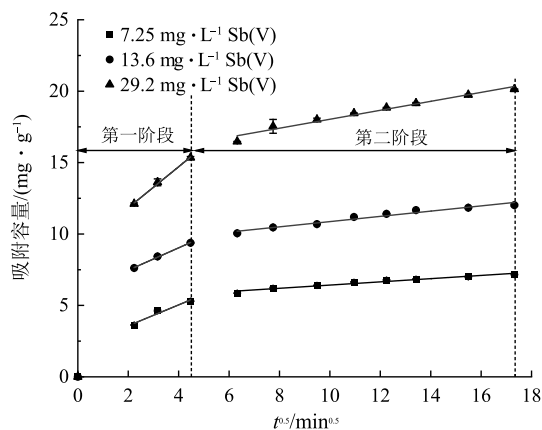


图 12 AFS350 吸附 Sb(V) 的颗粒内扩散模型

Fig. 12 Intraparticle diffusion model of Sb(V) adsorption by AFS350

表 2 AFS350 吸附 Sb(V) 的颗粒内扩散模型参数

Table 2 Intraparticle diffusion fitting parameters of Sb(V) adsorption by AFS350

初始质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	第1阶段			第2阶段		
	$k_{p1}$	$C$	$R^2$	$k_{p2}$	$C$	$R^2$
7.25	0.731	2.11	0.956	0.113	5.30	0.959
13.6	0.783	5.90	0.997	0.183	9.03	0.961
29.2	1.44	8.97	0.996	0.314	14.9	0.970

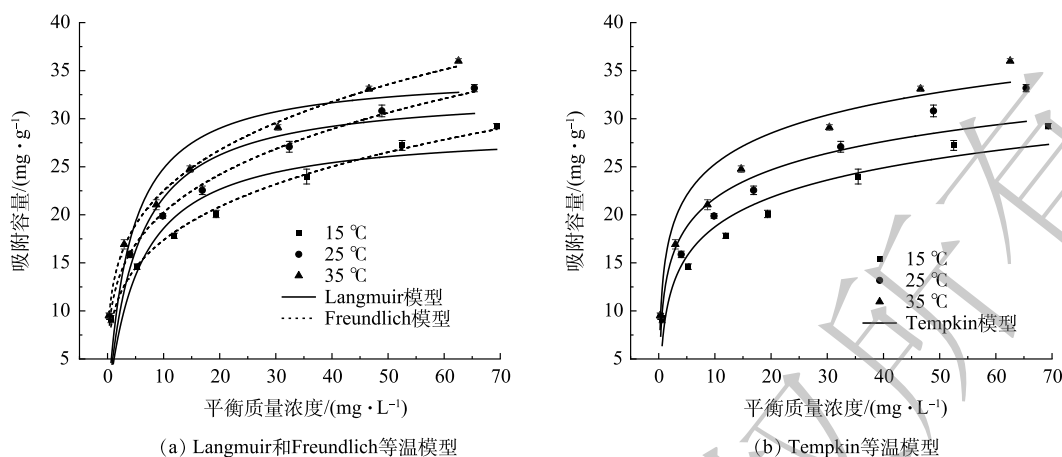


图13 AFS350 吸附 Sb(V) 的吸附等温线模型

Fig. 13 Adsorption isotherms of Sb(V) adsorption by AFS350

的拟合结果可见, AFS350 对 Sb(V) 的吸附量随温度升高而增加。说明该吸附为吸热反应, 提高温度有利于吸附进行。由拟合的可决系数可知, 3 种等温模型的拟合度顺序为 Freundlich > Temkin > Langmuir, 说明 AFS350 对 Sb(V) 的吸附是多分子层吸附, 材料表面可能不均匀, 吸附位点异质性分布, 存在各处吸附能力不相同的情况。这与 SEM 的表征结果一致<sup>[22,24,26-27]</sup>。

从 Freundlich 模型中拟合得到 3 个温度的吸附

浓度指数  $1/n$  均小于 0.5, 说明吸附容易进行<sup>[22]</sup>。

当 Sb(V) 溶液为不同初始质量浓度时, 根据

Langmuir 方程定义的无量纲因子  $R_L$  均在 0~1, 说明该吸附为优惠吸附, 容易自发进行<sup>[22]</sup>。

Temkin 模型拟合的可决系数较高 (>0.92), 表明该吸附过程中吸附热随温度线性变化, 为化学吸附<sup>[22]</sup>。

2.6 共存离子影响

通过共存离子影响实验考察多种阴阳离子对 Sb(V) 去除的影响, 实验所用 Sb(V) 溶液的质量

浓度为  $17.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。共存离子中,  $\text{As}_{(20)}^{3+}$  和  $\text{PO}_{4(20)}^{3-}$  的质量浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其他溶液的离子质量浓度

为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 14 可见,  $\text{SO}_4^{2-}$  (硫酸钠配

制) 的存在对溶液中 Sb(V) 的去除有一定影响, 这与已有研究报道一致<sup>[27-28]</sup>。

$\text{Al}^{3+}$  (硫酸铝配制)、 $\text{As}^{3+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  对 Sb(V) 去除影响较大, 其中

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{As}^{3+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  影响 Sb(V) 去除的原因相同, 是由于  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_2^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  阴离子在铁氧化物

材料表面形成了内层络合物, 与溶液中的  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  竞争吸附, 其相似的吸附机理抑制了

AFS350 对 Sb(V) 的吸附<sup>[27-29]</sup>;

$\text{Al}^{3+}$  对 Sb(V) 的去除产生抑制是因为配制  $\text{Al}^{3+}$  溶液时引入了浓度数倍于  $\text{Al}^{3+}$  的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

As、P 由于和 Sb 为同一主族元素, 又同是以三元酸形式存在, 具有几乎相似的结构和化学性质, 与 Sb(V) 竞争相同

表3 AFS350 吸附 Sb(V) 的吸附等温线模型参数

Table 3 Adsorption isotherms fitting parameters of Sb(V) adsorption by AFS350

温度/°C	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$A_T$	$B_T$	$R^2$
15	0.179	29.0	0.813	9.49	0.263	0.995	6.88	4.43	0.930
25	0.195	32.9	0.821	11.2	0.257	0.996	16.3	4.26	0.922
35	0.248	34.9	0.828	12.7	0.248	0.997	23.0	4.65	0.959

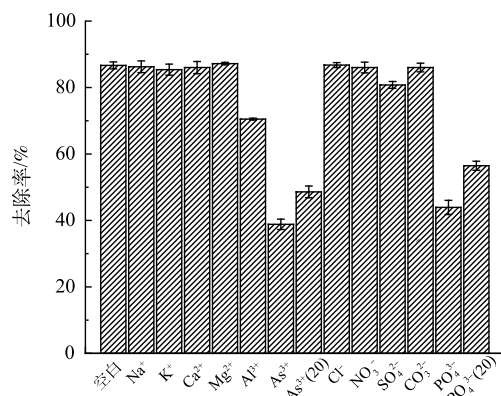


图14 共存离子对 AFS350 吸附 Sb(V) 的影响

Fig. 14 Effects of coexisting ions on the adsorption of Sb(V) by AFS350



吸附点位的作用更强, 因此, 更不利于 Sb(V) 的去除, 并且在共存溶液表现出较 Sb(V) 优先被去除的特性<sup>[30]</sup>。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等常见阳离子对 Sb(V) 的去除几乎没有影响, 说明静电吸引在吸附过程中不占主导作用。

## 2.7 再生与再利用

对吸附剂进行再生和再利用, 可回收重金属, 减少处理废物的产生, 降低成本。实验中用于吸附的 Sb(V) 溶液质量浓度为 9.94 mg·L<sup>-1</sup>, 再生液选择体积为吸附溶液体积 1/10 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 溶液, 以解吸率作为评价标准, 考察不同解吸液对 AFS350 的解吸再生能力。由图 15 可见, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液对 Sb(V) 的解吸率比 NaOH 溶液更高, 经过 3 h 的脱附, 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液对 AFS350 的解吸率约为 70%。根据不同解吸液的解吸表现, 选择 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为解吸液。

以 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液对吸附后的 AFS350 解吸再生, 再生后的吸附剂再次投入 Sb(V) 溶液中进行吸附, 依次循环。由图 16 可见, AFS350 对溶液中 Sb(V) 的初始去除率为 95.2%, 经 3 次再生后 Sb(V) 的去除率降为 65.9%。解吸率在多次再生中逐渐升高。这是因为每次脱附均不完全, 吸附剂中积累的未脱附 Sb(V) 的量逐渐增多, 因此, 每次的脱附量和解吸率逐渐增大。由于材料自身结晶度不高, 又在解吸再生中被酸液溶蚀, 多次再生后, AFS350 的稳定性降低, 根据材料稳定性和去除率表现, 认为 3 次的再生次数较为合适。

## 2.8 实际废水处理

为考察 AFS350 对实际含锑废水的处理效果, 选择了 2 种含锑废水进行实验, 处理目标为 ≤ 5 μg·L<sup>-1</sup>。水样 1 为废弃矿洞涌水, pH 为 7.1, 锑含量为 3.33 mg·L<sup>-1</sup>, 以 5.5 g·L<sup>-1</sup> 投加量投加 AFS350, 吸附后的锑含量为 4.2 μg·L<sup>-1</sup>; 水样 2 为某锑制品厂洗地水, pH 为 7.3, 锑含量为 10.7 mg·L<sup>-1</sup>。采用了 2 种方法进行处理: 方法一为 2 次吸附法, 第 1 次吸附以 4 g·L<sup>-1</sup> 投加量吸附 4 h, 处理后的锑含量为 0.17 mg·L<sup>-1</sup>, 第 2 次吸附以 0.5 g·L<sup>-1</sup> 投加量再吸附 4 h, 处理后废水的锑含量为 3.7 μg·L<sup>-1</sup>; 方法二为絮凝沉淀联合吸附法, 先投加 PFS(投加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>) 和微量 PAM 溶液(质量浓度为 3 g·L<sup>-1</sup>) 进行混凝沉淀, 处理后上清液的锑含量为 0.70 mg·L<sup>-1</sup>, 再以 2 g·L<sup>-1</sup> 的投加量向上清液中投加 AFS350 进行吸附, 吸附 4 h 后废水的锑含量为 2.1 μg·L<sup>-1</sup>。以上 AFS350 对实际废水的处理去除率均接近 100%。实验还对 AFS350 进行了再生利用, 经 1、2 次再生后吸附容量分别降低 4%~8% 和 10%~16%。

## 2.9 吸附机理分析

有研究<sup>[27]</sup>表明, 铁氧化物表面的羟基在吸附 Sb(V) 的过程中发挥重要作用。由图 8 可见, 吸附后 AFS350 的羟基特征峰强度减弱。造成红外光谱谱带吸收损失的原因是 AFS350 中铁氧化物表

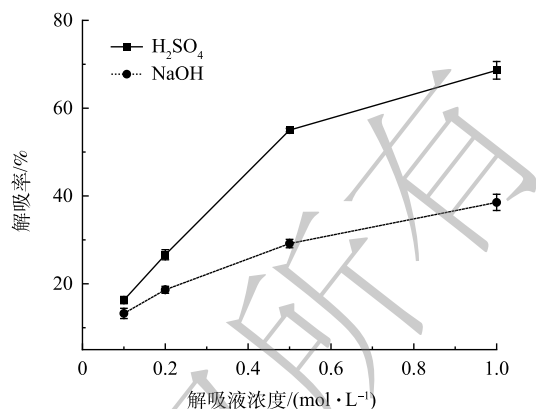


图 15 不同解吸液的解吸率

Fig. 15 Desorption rates of different desorption solutions

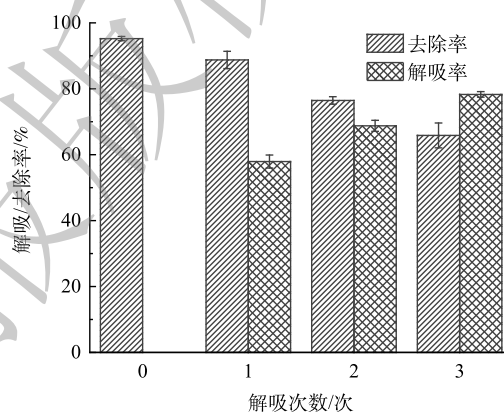


图 16 循环解吸/吸附效果

Fig. 16 Cyclic adsorption/desorption effects

面功能性羟基对锑的吸附<sup>[18]</sup>。Fe—O的峰强在吸附后减弱,是由于Sb的负载形成了Fe—O—Sb络合减弱了信号<sup>[31]</sup>。有研究<sup>[32-35]</sup>表明,锑酸盐、磷酸盐和砷酸盐都是以内层络合形式结合到针铁矿、磁铁矿等铁氧化物表面。内层结合阴离子的主要机制是配体交换,表面羟基与阴离子配体的交换过程中,由于表面羟基的质子化,较低的pH有利于表面络合物的形成<sup>[36]</sup>。这与本研究中溶液pH对Sb(V)吸附影响的结果一致。因此,分析认为,AFS350对Sb(V)的吸附主要为其中铁氧化物对Sb(V)的化学吸附,主要作用是羟基的配体交换,形成了FeO—Sb(OH)<sub>5</sub>形式的内层络合物<sup>[36-38]</sup>。

由图17(b)可见,吸附前的O1s峰结合能为530.2 eV,可分为530.1、531.4和532.8 eV的3个子峰,结合能为530.1 eV处的第1个峰为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>晶格和金属氧化物键中存在的氧<sup>[39]</sup>;531.4 eV处的峰对应于—OH基团的峰<sup>[40]</sup>;532.8 eV处的峰表明材料表面存在吸附水<sup>[26,40]</sup>。吸附后,由于Sb的负载,图17(c)中出现了Sb的峰,由于Sb的峰与O的峰重叠,Sb3d<sub>5/2</sub>+O1s的结合能增加到530.9 eV,峰强明显增强。Sb3d<sub>3/2</sub>和Sb3d<sub>5/2</sub>的结合能分别为540.3 eV和530.8 eV( $\Delta=9.5$  eV),对照数据库判断其价态为正五价,与吸附所用初始溶液中的Sb价态相同,表明Sb在吸附过程中未发生氧化还原反应。有研究<sup>[36,41]</sup>表明,铁氧化物吸附Sb(V)后,由于Fe—OH和Sb—OH发生配位反应,—OH的特征峰面积及在O1s峰面积中的占比会降低。AFS350在吸附后,—OH峰的面积增加了约42%,面积和占比均未按照预期降低。这是因为吸附是在pH为4的酸性溶液中进行,向吸附剂中引入了新的羟基。吸附后,AFS350的O1s峰位置和强度变化表明含氧官能团参与了Sb(V)的吸附,其中—OH官能团起到了重要作用,形成了Fe—O—Sb的内层络合结构<sup>[42-43]</sup>。

由图17(d)和图17(e)的Fe2p光谱中可见,吸附前后Fe2p<sub>1/2</sub>和Fe2p<sub>3/2</sub>自旋轨道能级的能量差分别为13.9 eV和13.6 eV。这与已有研究结果一致<sup>[44]</sup>。在吸附前后Fe2p<sub>3/2</sub>主峰中均检测到Fe(II)(710.6 eV和710.5 eV)和Fe(III)(712.1 eV和712.1 eV)的子峰,表明Fe(II)和Fe(III)氧化物的存在<sup>[45]</sup>。其中吸附前Fe2p<sub>3/2</sub>谱峰中Fe(III)与Fe(II)峰面积比为1.44:1,表明Fe(III)的量多于Fe(II)。这是由于制备时的煅烧温度不高,Fe(III)转化为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的量尚少的原因,因此,与一般磁铁矿中Fe(III)和Fe(II)的化学计量比存在差异<sup>[46]</sup>。吸附后Fe(III)的峰面积占比略有降低,是因为在酸性溶液中被碳少量还原的原因。Fe2p和C1s光谱在吸附前后的形状和强度基本没有变化,表明其在吸附过程结构保持稳定<sup>[16]</sup>。

### 3 结论

1) 350 °C煅烧热解并以0.2 mol·L<sup>-1</sup>硫酸溶液改性制备的芬顿污泥基磁性吸附剂(AFS350)为介孔结构颗粒,具有粗糙的表面和较大的比表面积(63.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),主要成分为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和碳,饱和磁强度为26.1 emu·g<sup>-1</sup>,可在磁场作用下快速分离。

2) 动力学和等温吸附拟合表明,AFS350吸附Sb(V)更符合准二级动力学和Freundlich等温模型,Elovich动力学模型、颗粒内扩散模型和Temkin等温模型的可决系数也较高,说明AFS350对Sb(V)的吸附是多分子层异质吸附,吸附过程以化学吸附为主导,膜扩散和颗粒内扩散速率共同决定吸附速率。

3) 酸性条件有利于AFS350对Sb(V)的吸附,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>会抑制Sb(V)的去除;1 mol·L<sup>-1</sup>硫酸适宜作为AFS350的再生液,3次再生后吸附容量降低了约29.3%。AFS350对Sb(V)的吸附以形成Fe—O—Sb配位结构的内层络合作用为主,—OH的配体交换在其中发挥了重要作用。

4) AFS350可将较高浓度的矿洞涌水和锑制品厂废水中的锑去除至5 μg·L<sup>-1</sup>以下,去除率接近100%,经过2次再生后吸附容量降低10%~16%,再生利用性能较为稳定,通过煅烧芬顿污泥制备磁性吸附剂具有实际应用价值。

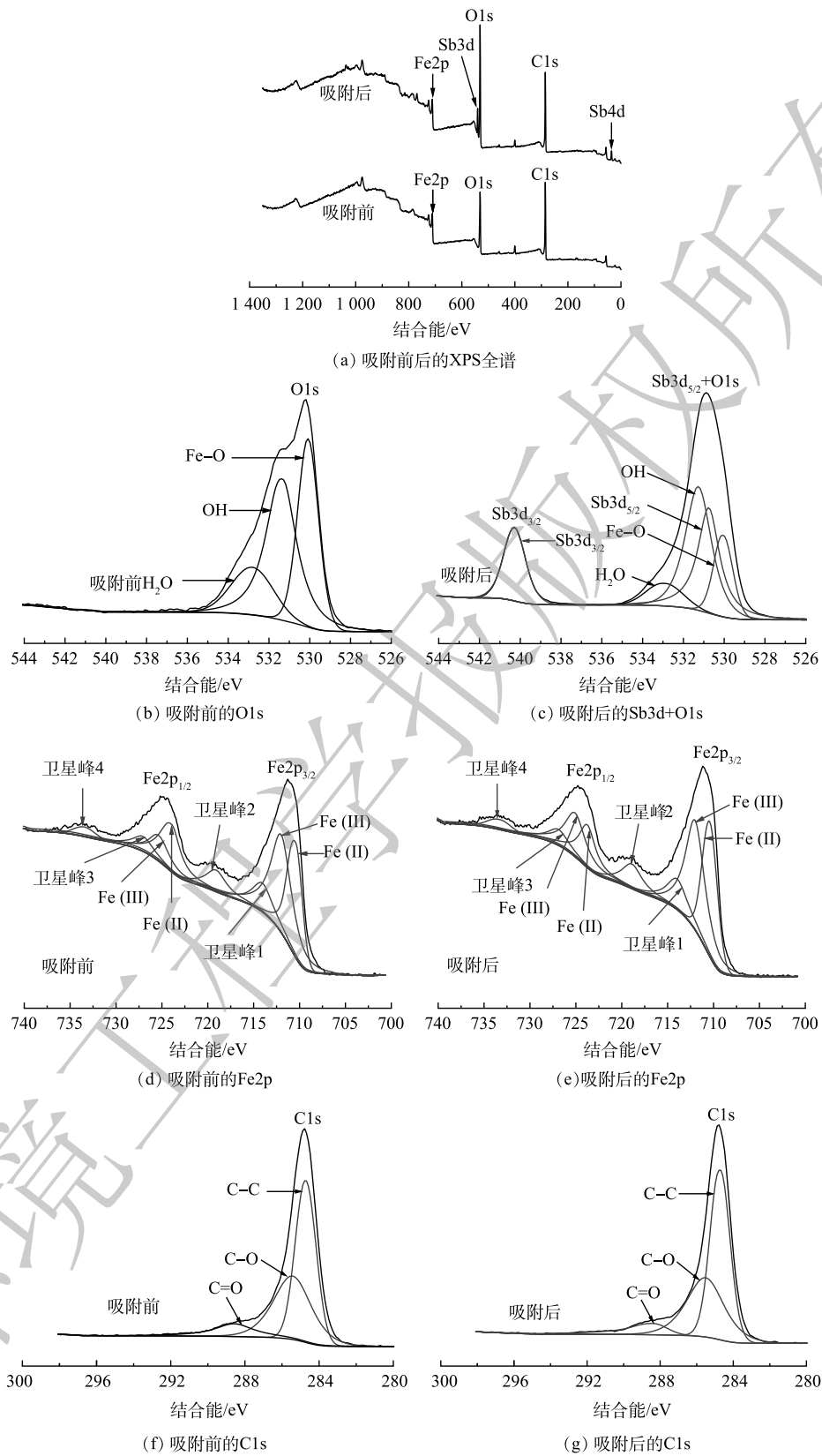


图 17 AFS350 吸附前后的 XPS 图谱

Fig. 17 XPS spectra of AFS350 before and after adsorption

## 参考文献

- [1] TONG S, SHEN J, JIANG X, et al. Recycle of Fenton sludge through one-step synthesis of aminated magnetic hydrochar for  $Pb^{2+}$  removal from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124581.
- [2] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 557-572.
- [3] BOLOBAJEV J, KATTEL E, VIISIMAA M, et al. Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 8-13.
- [4] ZHANG H, LIU J, OU C, et al. Reuse of Fenton sludge as an iron source for  $NiFe_2O_4$  synthesis and its application in the Fenton-based process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 53: 1-8.
- [5] MAHTAB M S, FAROOQI I H, KHURSHEED A. Zero Fenton sludge discharge: A review on reuse approach during wastewater treatment by the advanced oxidation process[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021: 1-14.
- [6] 于子扬, 于贺伟, 赵改菊, 等. 芬顿铁泥资源化利用研究进展[J/OL]. *无机盐工业*: 1-12. DOI:10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0406. 2-03-05].
- [7] 郭慧. 氢氧化铁和羟基氧化铁的催化相转化机理研究[J]. 石家庄: 河北师范大学, 2006.
- [8] 王博, 刘燕, 张延宗. 两步煅烧法回收芬顿污泥[J]. *地球环境学报*, 2020, 11(5): 554-561.
- [9] LYU H, TANG J, CUI M, et al. Biochar/iron (BC/Fe) composites for soil and groundwater remediation: Synthesis, applications, and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125609.
- [10] YI Y, HUANG Z, LU B, et al. Magnetic biochar for environmental remediation: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122468.
- [11] GU L, LI B, WEN H, et al. Co-hydrothermal treatment of fallen leaves with iron sludge to prepare magnetic iron product and solid fuel[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 257: 229-237.
- [12] WANG M, ZHAO Z, ZHANG Y. Magnetite-contained biochar derived from fenton sludge modulated electron transfer of microorganisms in anaerobic digestion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123972.
- [13] 陈丽群. 黑液木质素基磁性活性炭的制备及其吸附性能的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- [14] LIU R, XU W, HE Z, et al. Adsorption of antimony (V) onto Mn (II)-enriched surfaces of manganese-oxide and FeMn binary oxide[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 616-624.
- [15] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫, 等. 吸附科学[J]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 65-70.
- [16] LI H, XIONG J, ZHANG G, et al. Enhanced thallium(I) removal from wastewater using hypochlorite oxidation coupled with magnetite-based biochar adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134166.
- [17] BUTWONG N, KUNAWONG T, LUONG J H T. Simultaneous analysis of hydroquinone, arbutin, and ascorbyl glucoside using a nanocomposite of  $Ag@AgCl$  nanoparticles,  $Ag_2S$  nanoparticles, multiwall carbon nanotubes, and chitosan[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1583.
- [18] WANG L, WANG J, WANG Z, et al. Enhanced antimonate ( $Sb(V)$ ) removal from aqueous solution by La-doped magnetic biochars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 623-632.
- [19] MITSUNOBU S, TAKAHASHI Y, TERADA Y, et al. Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3712-3718.
- [20] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [21] SHEPHERD J G, JOSEPH S, SOHI S P, et al. Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 57-74.
- [22] 党志, 郑刘春, 卢桂宇. 矿区污染源头控制[J]. 北京: 科学出版社, 2015: 54-56.
- [23] 张华. 柚皮基活性炭制备及吸附应用机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
- [24] 廖路, 吴攀, 王兵, 等. 改性生物炭对高浓度铈废水中 $Sb(V)$ 的去除效果[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 435-445.
- [25] OGIWARA Y, KUBOTA H. Combination of cellulosic materials and metallic ions[J]. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1969, 7(8): 2087-2095.
- [26] LI H, LI X, CHEN Y, et al. Removal and recovery of thallium from aqueous solutions via a magnetite-mediated reversible adsorption-desorption process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 199: 705-715.
- [27] 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.
- [28] 周楚晨, 李成, 杨昆仑, 等. 铁氧化物对模拟印染废水中铈的去除性能研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(2): 96-107.
- [29] 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.
- [30] 赵济金, 戚菁, 吉庆华, 等. 铁锰改性铜绿微囊藻对铈的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(7): 1573-1583.
- [31] GUO X, WU Z, HE M, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 339-345.
- [32] HE Z, LIU R, LIU H, et al. Adsorption of  $Sb(III)$  and  $Sb(V)$  on freshly prepared ferric hydroxide ( $FeOxHy$ ) [J]. *Environmental Engineering Science*, 2015, 32(2): 95-102.
- [33] 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.
- [34] AJMAL Z, MUHMOOD A, USMAN M, et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 145-155.
- [35] LATA S, SAMADDER S R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 387-406.
- [36] 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.
- [37] MCCOMB K A, CRAW D, MCQUILLAN A J. ATR-IR spectroscopic

- study of antimonate adsorption to iron oxide[J]. *Langmuir*, 2007, 23(24): 12125-12130.
- [38] 缪阳洋. 载纳米水合氧化铁吸附剂去除水中Sb(V)的比较研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [39] CHAN C C P, GALLARD H, MAJEWSKI P. Fabrication of amine-functionalized magnetite nanoparticles for water treatment processes[J]. *Nanotechnology for Sustainable Development*. Springer, Cham, 2012: 137-147.
- [40] BHUVANESWARI S, PRATHEEKSHA P M, ANANDAN S, et al. Efficient reduced graphene oxide grafted porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as a high performance anode material for Li-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(11): 5284-5294.
- [41] YANG K, ZHOU C, LI C, et al. Efficient removal of Sb(V) in textile wastewater through novel amorphous Si-doped Fe oxide composites: phase composition, stability and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127217.
- [42] YANG K, ZHOU J, LOU Z, et al. Removal of Sb(V) from aqueous solutions using Fe-Mn binary oxides: the influence of iron oxides forms and the role of manganese oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 577-588.
- [43] YU G, FU F. Exploration of different adsorption performance and mechanisms of core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Ce-Zr oxide composites for Cr(VI) and Sb(III)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 576: 10-20.
- [44] LI H, CHEN Y, LONG J, et al. Removal of thallium from aqueous solutions using Fe-Mn binary oxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 296-305.
- [45] LIU J, REN S, CAO J, et al. Highly efficient removal of thallium in wastewater by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-biochar composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123311.
- [46] MISSANA T, MAFFIOTTE C, GARCÍA-GUTIÉRREZ M. Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 261(1): 154-160.
- (责任编辑: 曲娜)

## Preparation of Fenton sludge-based magnetic adsorbent for Sb(V) removal from water

SU Wenlong<sup>1,2</sup>, CHENG Yingxiang<sup>1,\*</sup>, CHEN Tao<sup>1</sup>, LI Yaoyu<sup>1</sup>, LI Kelin<sup>2</sup>, HOU Hongbo<sup>2</sup>

1. Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Hunan Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Changsha 410004, China; 2. Central South University of Forestry and Technology, School of Environment Science and Engineering, Changsha 410004, China

\*Corresponding author, E-mail: chengrui524@163.com

**Abstract** In order to realize the effective disposal of Fenton sludge, a recycling method based on calcined Fenton sludge to prepare magnetic adsorbent was developed, and the adsorption performance was further optimized by acid modification, which was used to remove Sb(V) in water. The results showed that the magnetic adsorbent (AFS350) calcined at 350 °C and modified with sulfuric acid had a rough mesoporous structure and a large specific surface area, and its main components were Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and carbon. The pseudo-second-order kinetic model, Elovich kinetic model, intraparticle diffusion model, Freundlich and Temkin adsorption isotherm models fitted well for Sb(V) adsorption on AFS350, which indicated that the adsorption was a multilayer heterogeneous chemisorption, and the adsorption rate was controlled by both membrane diffusion and intraparticle diffusion rate. Mechanism analysis suggested that Sb(V) adsorption on AFS350 was mainly due to the formation of inner-layer complexation of Fe—O—Sb coordination structure. And multi-factors contributed to Sb(V) adsorption, acidic conditions and elevated temperature were conducive to Sb(V) adsorption, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> could inhibit Sb(V) adsorption. AFS350 could be desorbed and regenerated for many times, and the Sb(V) removal rate in actual wastewater was close to 100%. This indicated that AFS350 is an effective magnetic antimony adsorbent, and the preparation of magnetic adsorbent by calcination is a feasible way to realize the reuse of Fenton sludge.

**Keywords** Fenton sludge; recycling; calcination; magnetic adsorbent; Sb(V) in water