环境工程学报
Chinese Journal of Environmental Engineering
第 16 卷 第 4 期 2022 年 4 月
Vol. 16, No.4 Apr. 2022
http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010) 62941074
文章栏目：水污染防治
DOI 10.12030/j.cjee.202111049 中图分类号 X703.1 文献标识码 A
黄智研, 郑俊, 马雅倩, 等. 原位铁氧化物载铁活性炭的制备及其对水中 As(III) 的去除性能[J]. 环境工程学报，2022, 16(4): 1154-1164. [HUANG Zhiyan, ZHENG Jun, MA Yaqian, et al. Preparation of in situ iron oxides-loaded activated carbon and its performance on arsenite removal from water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1154-1164.]

原位铁氧化物载铁活性炭的制备及其对水中 As(III) 的去除性能

黄智研[1], 郑俊[2], 马雅倩[1], 孔艳丽[1,✉], 马江雅[1], 储航宇[1], 丁磊[1], 盛广宏[3], 陈昊[1]
1. 安徽工业大学建筑工程学院，马鞍山 243002；2. 安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心，马鞍山 243032；3. 安徽工业大学能源与环境学院，马鞍山 243002

摘　要　针对水中三价砷 As(III) 毒害大、难去除的问题，本研究采用 $FeSO_4/K_2FeO_4$ 组合处理方式以恒温浸润法对活性炭进行改性，制备获得原位铁氧化物载铁活性炭 (AFPAC)，利用负载的铁氧化物的吸附性能，耦合活性炭的吸附和有效的固液分离功能，实现了 As(Ⅲ) 的高效去除。结果表明，当 AFPAC 投加量 1 $g\cdot L^{-1}$ 时，对初始质量浓度 1 $mg\cdot L^{-1}$ 的 As(Ⅲ) 的去除率达到 99.5% 以上，吸附容量达到 6.17 $mg\cdot g^{-1}$；其吸附行为属于非均质表面吸附，以化学吸附为主。AFPAC 表面原位生成的铁氧化物形态和物种丰富，具有较强的络合和吸附能力，对 As(Ⅲ) 的去除呈现出配位络合、静电吸附及氧化还原等多重协同作用机制。

关键词　载铁活性炭；原位铁氧化物；高铁酸钾；三价砷；配位络合

砷 (As) 是一种广泛存在于自然环境中的有毒类金属，砷污染问题已成为全球关注的问题。世界卫生组织 (WHO) 和美国环境保护局 (USEPA) 已将饮用水中砷的最大污染物水平 (MCL) 从 50 $\mu g\cdot L^{-1}$ 降低到 10 $\mu g\cdot L^{-1}$[1-3]。水中的砷一般以三价砷 As(Ⅲ) 和五价砷 As(Ⅴ) 两种价态存在。As(Ⅲ) 的毒性是 As(Ⅴ) 的 60 倍左右，移动性强且具有亲水性[4]。而常规给水处理工艺对砷的去除能力有限，故采取有效的方法强化去除饮用水中的砷非常必要[5]。

相较于膜法、生物法、离子交换法和混凝法等，吸附法因其操作简单、经济高效且再生能力强等优点，因而被小型社区和农村分散式砷去除工艺普遍采用[3-5]。近年来的研究表明，单质铁及其氧化物与水体中的砷存在很强的亲和力，且来源丰富、绿色高效，更适合大规模应用于水体除砷工艺[6-7]。但一方面铁氧化物与中性分子形式存在的 As(Ⅲ) 结合力相对较弱，对 As(Ⅲ) 去除效果并不理想[8]；另一方面铁氧化物尤其是吸附性能良好的水合铁氧化物粒径极细甚至为纳米级粒径，致使其在实际应用时水头损失过大，固液分离困难[9-10]，易造成构筑物管道或设备堵塞，因而限制了其工业化应用。

活性炭具有较大的比表面积，对污染物吸附能力强，是常用的吸附剂。然而，单纯使用活性

收稿日期：2021-11-09；**录用日期**：2022-03-29
基金项目：安徽省科技厅自然科学基金资项目 (2008085QE242)；城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金 (ES201917)；安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放课题资助项目 (BWPU2020KF08)；大学生创新创业训练项目 (S201910360241)
第一作者：黄智研 (1998—)，男，学士，971985981@qq.com；✉**通信作者**：孔艳丽 (1987—)，女，博士，讲师，kongrui20082008@163.com

环境工程学报版权所有

炭无法有效去除 As(Ⅲ)，为了获得理想的除砷效果，有必要对活性炭加以改性处理。因此，绿色安全地应用活性炭和水合氧化铁的吸附性能，同时又解决水合氧化铁固液分离的难题，成为强化吸附除砷的研究热点。有研究表明，采用 $FeSO_4$ 浸渍和 H_2O_2 氧化的组合[8]、$FeSO_4$ 浸渍和 NaClO 氧化的组合[11] 以及 $FeCl_3$ 浸渍和 NaClO 氧化的组合[12] 所制备出的载铁活性炭，对水中的 As 均能达到良好的去除效果。这些研究为铁盐浸渍和氧化组合方式进行活性炭改性负载铁氧化物研究提供了理论基础和技术借鉴，但利用氧化性和吸附性良好的高铁酸钾 (K_2FeO_4)，经过适当的改性处理，将原位生成的多种吸附性能优良的铁氧化物负载在多孔材料活性炭上，制备出吸附和固液分离性能良好的载铁活性炭复合材料还鲜有研究。基于上述背景，本研究利用 $FeSO_4$ 和少量 K_2FeO_4 通过恒温浸润的方式，制备获得原位铁氧化物载铁活性炭 (AFPAC)。研究 AFPAC 对水中 As(Ⅲ) 的吸附特性，并结合系列表征分析以阐明其除 As(Ⅲ) 机理，以期为地下水除砷治理技术的探索提供参考。

1　材料与方法

1.1　实验原料

所用活性炭购自国药的煤质活性炭粉 (粒径 200 目左右，其碘值为 1 000 $mg\cdot g^{-1}$，亚甲基蓝吸附量 120 $mg\cdot L^{-1}$，水分为 10%，灰分为 9%)；亚砷酸钠标准溶液 (上海安谱实验科技有限公司，浓度为 1 000 $\mu g\cdot mL^{-1}$)；七水合硫酸亚铁 ($FeSO_4\cdot 7H_2O$)、硝酸 (HNO_3)、氯化铁 ($FeCl_3$) 等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司，纯度均为分析纯；高铁酸钾通过湿式氧化法制得，其纯度大于 96%。

1.2　实验仪器

电子天平 (AUW120D，上海力辰西仪器有限公司)、真空干燥箱 (DZF-6020A，上海力辰西仪器有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9023A，上海一恒科学仪器有限公司)、PH 计 (PHS-3E，上海力辰西仪器有限公司)、数显恒温磁力搅拌器 (85-2，常州市鑫鑫仪器有限公司)、超声波清洗机 (DS-031S，深圳市品凰仪器有限公司)、数显恒温水浴锅 (HH-1，上海力辰西仪器有限公司)、水浴恒温振荡器 (SHA-C，上海力辰西仪器有限公司)、悬臂式电动搅拌器 (LC-OES-60SH，上海力辰西仪器有限公司)、循环水式多用真空泵 (SHZ-D(Ⅲ)，上海力辰西仪器有限公司)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES，Optima 8300，美国铂金埃尔默公司)、傅立叶红外光谱仪 (FTIR，Nicolet 6700，美国尼力高仪器公司)、场发射电子扫描显微镜 (SEM，Sigma500，德国卡尔蔡司公司)、X 射线衍射仪 (XRD，XRD-6100，日本岛津公司)、X 射线光电子能谱仪 (XPS，PHI 5700 ESCA，美国物理电子公司)。

1.3　实验方法

1) K_2FeO_4 的制备。采用湿式法制备 K_2FeO_4，具体方法见文献 [13]。制备原理如式 (1) 和式 (2) 所示。采用 ABTS 法检测 K_2FeO_4 的纯度，经过检测，其纯度大于 96%。

$$Ca(ClO)_2 + K_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2KClO \tag{1}$$

$$2Fe(NO_3)_3 + 3KClO + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KNO_3 + 3KCl + 5H_2O \tag{2}$$

2) 载铁活性炭的制备。在均匀的磁力搅拌条件下，将清洗后的活性炭粉 PAC 在 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ 的稀硝酸中进行浸渍 24 h 预处理，随后用超纯水清洗活性炭粉至上清液 pH 不变，在 60 ℃ 条件下真空干燥后研磨制得活性炭粉末 APAC。取适量的 APAC 和一定量的 $FeSO_4\cdot 7H_2O$ 置于盛有 100 mL 超纯水锥形瓶中，调节 pH 为 4，在 25 ℃ 下以 150 $r\cdot min^{-1}$ 转速振荡 12 h，随后向锥形瓶内缓慢滴加少量浓度为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 K_2FeO_4 溶液，继续在上述条件下振荡 12 h，反复清洗后经一定温度熟化即制得原位铁氧化物载铁活性炭粉 AFPAC。

3) 静态吸附除 As(Ⅲ) 实验及机理研究。静态吸附实验：准确称取适量的 AFPAC，投加到一定浓度的 As(Ⅲ) 溶液锥形瓶中，置于一定温度下以 150 $r\cdot min^{-1}$ 的恒温气浴振荡器中振荡 24 h，取适量

环境工程学报版权所有

上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测滤液中砷浓度，其中 As(Ⅲ) 的去除率以及单位质量活性炭的 As(Ⅲ) 吸附容量由式 (3) 和式 (4) 计算所得。

$$R = \frac{100(C_0 - C_t)}{C_0} \tag{3}$$

$$q_c = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000m} \tag{4}$$

式中：R 为去除率，%；q_c 为吸附容量，$\mu g \cdot g^{-1}$；C_0 和 C_t 分别为溶液中 As(Ⅲ) 的初始质量浓度和 t 时刻的质量浓度，$\mu g \cdot L^{-1}$；V 是溶液体积，L；m 是 AFPAC 的投加质量，g。

AFPAC 除 As(Ⅲ) 吸附性能研究：探究 AFPAC 投加量、溶液初始 pH、反应温度以及 As(Ⅲ) 初始质量浓度等操作条件下 AFPAC 吸附除 As(Ⅲ) 效能，同时对其吸附动力学和等温吸附过程进行研究。采用拟一级和拟二级动力学模型对水中 As(Ⅲ) 的吸附去除过程进行动力学拟合，其线性模拟公式如式 (5) 和式 (6) 所示。采用弗雷德利希 (Freundlich) 吸附等温式和朗格缪尔 (Langmuir) 吸附等温式来描述吸附平衡时吸附质分子液相和固相中的分配。Freundlich 和 Langmuir 的线性模拟公式如式 (7) 和式 (8) 所示。

$$\lg(q - q_t) = \lg q - \frac{K_1}{2.303}t \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q^2} + \frac{1}{q}t \tag{6}$$

式中：q、q_t 分别表示平衡和 t 时刻吸附量，$\mu g \cdot g^{-1}$；K_1 和 K_2 分别为拟一级和拟二级的反应速率常数。

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{7}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{8}$$

式中：K_F 与 $1/n$ 为 Freundlich 常数；b 为 Langmuir 常数；q_e 为吸附平衡时吸附质吸附在 AFPAC 上的质量浓度，$mg \cdot L^{-1}$；C_e 为吸附平衡时吸附质残留于液相的质量浓度，$mg \cdot L^{-1}$；q_m 为单分子层饱和吸附量，$mg \cdot L^{-1}$。

AFPAC 除 As(Ⅲ) 机理研究：对吸附除 As(Ⅲ) 前后的 AFPAC 进行相关系列表征，分析 AFPAC 除 As(Ⅲ) 前后表面形貌、官能团、元素组成、物质形态及结合状态等变化，阐明 AFPAC 吸附除 As(Ⅲ) 的作用机制。

4) 分析方法。采用电感耦合等离子体 (ICP-OES) 测定溶液中砷和铁的浓度；采用扫描电镜 (SEM) 观察样品的表面形貌和界面结构；利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析样品表面官能团的变化；采用 X 射线衍射 (XRD) 和 Rietveld 全谱拟合的方法测定物质元素组成、相丰度和原子占位等参数；利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析物质结合状态。

2 结果与讨论

2.1 载铁活性炭改性方法优化

对载铁活性炭的改性方法进行优选，确定合理的组合改性方式。不同改性方法制备的载铁活性炭除 As(Ⅲ) 效果如表 1 所示。结果表明，将活性炭采用酸预处理后进行 $FeSO_4$ 恒温浸渍结合 K_2FeO_4 氧化组合改性，制备获得的载铁活性炭 (AFPAC) 对水中 As(Ⅲ) 具有显著的去除效果，As(Ⅲ) 去除率达到 99.5%。而原始新鲜活性炭在相同条件下对 As(Ⅲ) 的去除率只有 33.0%，$FeCl_3/K_2FeO_4$ 组合改性的载铁活性炭对 As(Ⅲ) 的去除率为 85.5%。因此，推测在 $FeSO_4/K_2FeO_4$ 组合改性过程中，$FeSO_4$ 不仅浸渍在活性炭上，还可能与 K_2FeO_4 发生了复杂的氧化还原反应，影响了原位载铁物种的

环境工程学报版权所有

生成，同时 K_2FeO_4 也起到优化活性炭内部结构的作用，协同强化了载铁活性炭对 As(Ⅲ) 的去除效果。

另外，对比相关研究载铁活性炭除砷改性方法 (表 2)，本研究中的 $FeSO_4/K_2FeO_4$ 组合方式显著提高了载铁活性炭吸附除砷效果，对 As(Ⅲ) 的最大吸附容量达到 6.17 $mg·g^{-1}$。因此，确定 $FeSO_4/K_2FeO_4$ 组合改性方式，并在此基础上优化载铁活性炭的制备条件。

考察 $FeSO_4$ 和 K_2FeO_4 的用量比及改性活性炭的熟化温度对改性活性炭吸附除 As(Ⅲ) 效果的影响，结果如图 1 所示。由图 1(a)~(b) 可见，在一定铁盐投量范围内，随着 $FeSO_4$ 投加量的增加，所制备的 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附量不断增加，K_2FeO_4 用量的增加同样可以提高对 As(Ⅲ) 的吸附量。此结果与肖静和陈苹等的研究结果一致[8,12]。AFPAC 上负载的铁含量越高，与砷结合位点碰撞概率越大，有利于对 As(Ⅲ) 的吸附去除。但当活性炭为 1 g 时，$FeSO_4$ 的用量超过 0.2 g，0.1 $mol·L^{-1}$ 的 K_2FeO_4 的用量超过 0.4 mL 后，所制备的 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的去除率基本稳定甚至有所下降。这是由于过高的铁盐投加量会导致活性炭孔结构堵塞，原来已经负载的铁氧化物容易从活性炭表面脱落，无法充分发挥其吸附能力[14]。因此，制备 1 g 的 AFPAC 时 $FeSO_4$ 与 K_2FeO_4 的用量比为 0.200∶0.008。由图 1(c) 可见，当熟化温度达到 80 ℃ 以上，所制备的活性炭去除 As(Ⅲ) 效果基本稳定，继续提高熟化温度对活性炭的除 As(Ⅲ) 效果基本没有影响。从经济角度考虑，本研究中最佳熟化温度设定为 80 ℃。

表 1　不同组合改性后的活性炭除砷效果

Table 1　Arsenic removal effect of activated carbon modified by different combinations

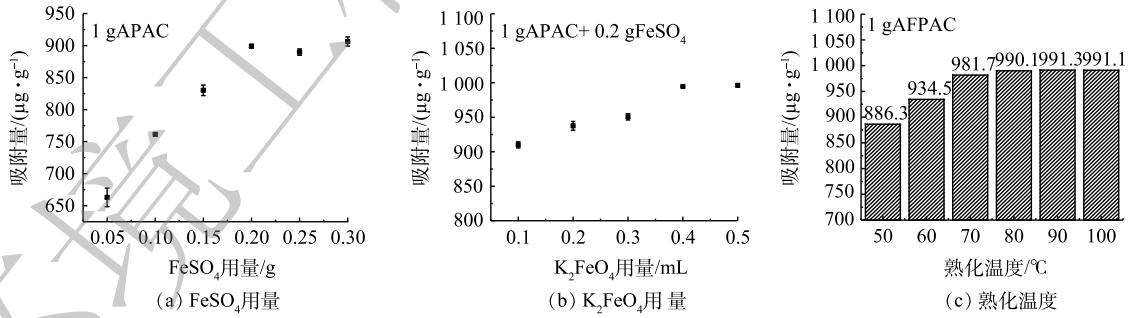
不同铁盐和氧化剂组合	As(Ⅲ)的去除率/%	铁含量/%
原始新鲜活性炭	33.00	—
酸预处理活性炭	35.80	—
碱预处理活性炭	32.60	—
$FeCl_3+K_2FeO_4$	85.50	3.20
$FeSO_4·7H_2O+K_2FeO_4$	99.50	4.50

注：吸附剂投量为1 $g·L^{-1}$；As(Ⅲ)初始质量浓度为1 $mg·L^{-1}$。

表 2　不同研究中载铁活性炭除砷效果

Table 2　Arsenic removal effect of iron-loaded activated carbon in different studies

载铁组合	最大吸附容量/($mg·g^{-1}$)	去除率/%	文献来源
$FeSO_4+K_2FeO_4$	6.17	99.50	本研究
$FeSO_4$+NaClO	3.08	94.50	[11]
$FeCl_2$	3.14	96.02	[12]
$FeSO_4+H_2O_2$	2.55	83.00	[8]
$FeCl_3$	4.56	—	[10]



注：初始As(III)质量浓度为1 mg·L⁻¹，pH=4，振荡温度为25 ℃。

图 1　载铁活性炭制备条件优化

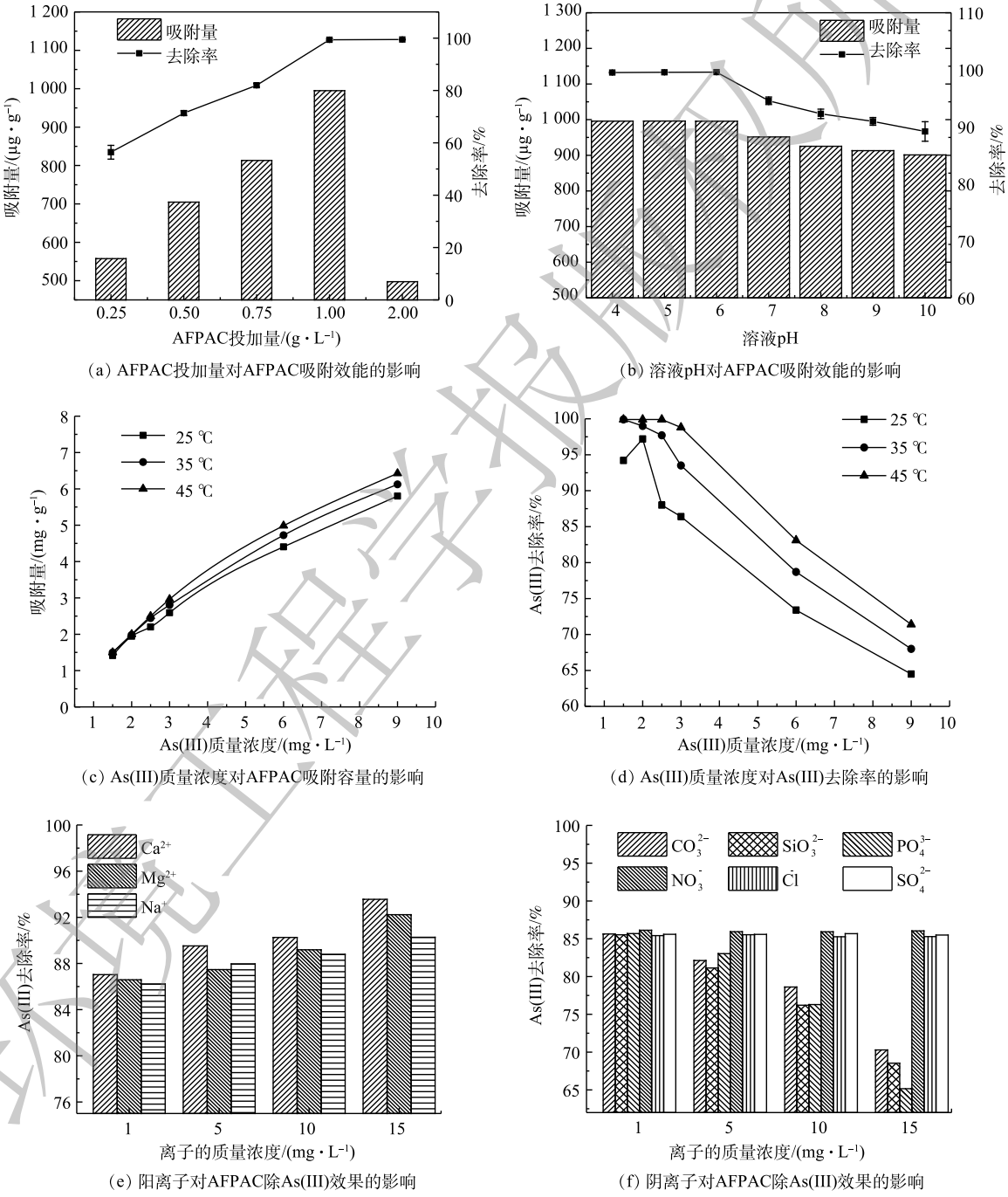
Fig. 1　Optimization of preparation conditions of iron-loaded activated carbon

2.2　载铁活性炭对 As(Ⅲ) 的吸附去除

考察 AFPAC 投加量、溶液 pH 及初始 As(Ⅲ) 质量浓度对 AFPAC 除 As(Ⅲ) 效果的影响，结果如图 2 所示。图 2(a) 表明，当 AFPAC 投加量由 0.25 $g·L^{-1}$ 增加至 1.0 $g·L^{-1}$ 时，As(Ⅲ) 的去除率由 56.4% 增加至 99.4%。这是由于 AFPAC 投加量的增加可提供更多不饱和吸附位点。而继续增大

环境工程学报版权所有

AFPAC 的投加量，As(Ⅲ) 的去除率基本保持不变。这是由于吸附位点不能被有效利用，且随着传质阻力增大，单位质量的 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附容量减小[14]。由图 2(b) 可以看出，在 pH 为 4~10 内，AFPAC 对 As(Ⅲ) 均有良好的去除效果，对 As(Ⅲ) 的吸附容量大于 900 μg·g^{-1}。这说明 AFPAC 除 As(Ⅲ) 具有很宽的 pH 适应性。在 pH 为 4~6 时，As(Ⅲ) 的去除率达到 99.4% 以上，随着溶液 pH 继续增大，As(Ⅲ) 的去除率呈一定的下降趋势；pH 增大至 10 时，As(Ⅲ) 的去除率降至 90.1%。这说明偏酸性的溶液环境更适宜 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的去除。据此可推测：当 pH＜6 时，



(a) AFPAC投加量对AFPAC吸附效能的影响

(b) 溶液pH对AFPAC吸附效能的影响

(c) As(III)质量浓度对AFPAC吸附容量的影响

(d) As(III)质量浓度对As(III)去除率的影响

(e) 阳离子对AFPAC除As(III)效果的影响

(f) 阴离子对AFPAC除As(III)效果的影响

图 2 不同影响因素条件下 AFPAC 对 As(III) 的吸附效能

Fig. 2 Adsorption efficiency of AFPAC towards As(III) at different influencing factors

环境工程学报版权所有

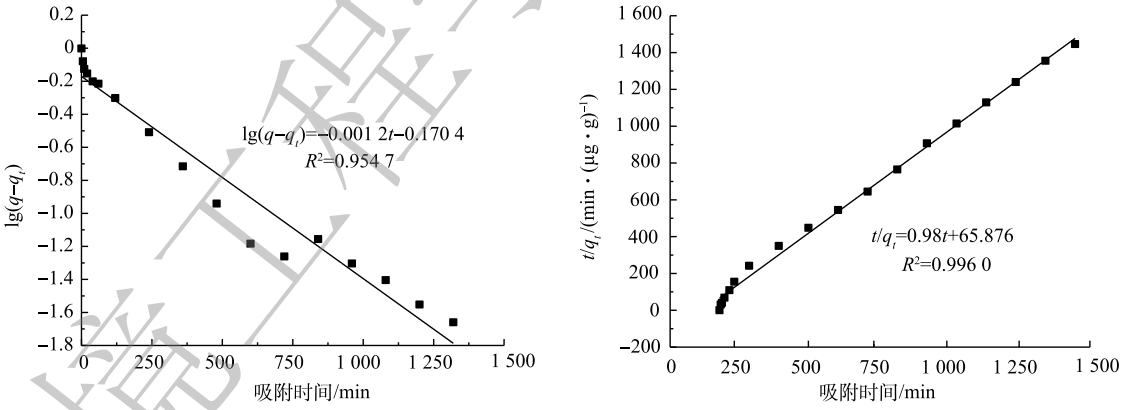
AFPAC 表面羟基质子化形成带正电的 OH_2^+，促进了配位体与 As(Ⅲ) 阴离子的交换；随着 pH 增大至碱性时，AFPAC 表面开始去质子化反应而带负电荷，与溶液中 $As(OH)_4^-$存在静电斥力，不利于其吸附去除[11]。

由图 2(c) 和图 2(d) 可见，随着温度的升高，AFPAC 对 As(Ⅲ) 吸附去除率有所提高。这是由于温度的升高促进了 AFPAC 与溶液的界面反应并提高了 AFPAC 与 As(Ⅲ) 的接触效率。同时，在一定温度下，随着 As(Ⅲ) 初始质量浓度的增加，AFPAC 对 As(Ⅲ) 的去除率逐渐下降，吸附量逐渐增加。这是由于随着 As(Ⅲ) 质量浓度的增加，AFPAC 表面的活性位点被逐渐占据，继续增加 As(Ⅲ) 质量浓度至 6 mg·L^{-1} 后，吸附除 As(Ⅲ) 的速率开始减缓，吸附趋于饱和，此时 As(Ⅲ) 的去除率降至 70% 左右。

图 2(e) 和图 2(f) 为共存离子对 AFPAC 去除 As(Ⅲ) 的效果的影响。Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+等阳离子对 AFPAC 去除 As(Ⅲ) 具有一定的促进作用，呈现出 Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^+的促进趋势，随着离子质量浓度的增大其促进作用降低。共存阴离子 Cl^-、SO_4^{2-}和 NO_3^-等对 AFPAC 吸附除 As(Ⅲ) 效果基本没有影响，而 PO_4^{3-}、SiO_3^{2-}以及 CO_3^{2-}等对 AFPAC 吸附除 As(Ⅲ) 存在明显的抑制作用，呈现出 PO_4^{3-}>SiO_3^{2-}>CO_3^{2-}的抑制趋势。已有研究表明，离子强度是决定吸附剂对重金属的特异性和非特异性吸附去除率的重要参数[15]。重金属的特异性吸附过程基本不受溶液离子强度的影响，而金属离子的非特异性吸附一般受溶液离子强度变化的影响[16]，因此，本研究中 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附属于非特异性吸附行为。

2.3　吸附动力学

AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附动力学拟合结果及拟合参数如图 3 和表 3 所示。由图 3 和表 3 可见，AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附过程更好地遵循拟二级反应动力学。这与目前关于活性炭吸附除重金属的研究报道一致[8,12]。计算得出的 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的平衡吸附量 (1.020 4 mg·g^{-1}) 接近实际平衡吸附量 (0.995 mg·g^{-1})，表明 AFPAC 吸附 As(Ⅲ) 的决定性步骤是化学吸附。



(a) 拟一级动力学模拟　　(b) 拟二级动力学模拟

注：初始As(III)质量浓度1 mg·L^{-1}，AFPAC投加量1 g·L^{-1}，pH=6.0，温度为25 ℃，振荡24 h。

图 3　AFPAC 吸附 As(III) 的动力学模型拟合

Fig. 3　Kinetic model fitting of AFPAC adsorption towards As(III)

2.4　等温吸附

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对 AFPAC 去除 As(Ⅲ) 的吸附过程拟合结果及拟合参数如图 4 和表 4 所示。可见，AFPAC 对 As(Ⅲ) 的去除特征更适于使用 Langmuir 等温吸附模型进行描述。这与公绪金[5]、陈苹[8]和罗成[11]等有关载铁活性炭除砷的研究结果一致。据此可推测 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附方式为单层吸附。AFPAC 对 As(Ⅲ) 的最大吸附容量在 25、35 和 45 ℃ 时分

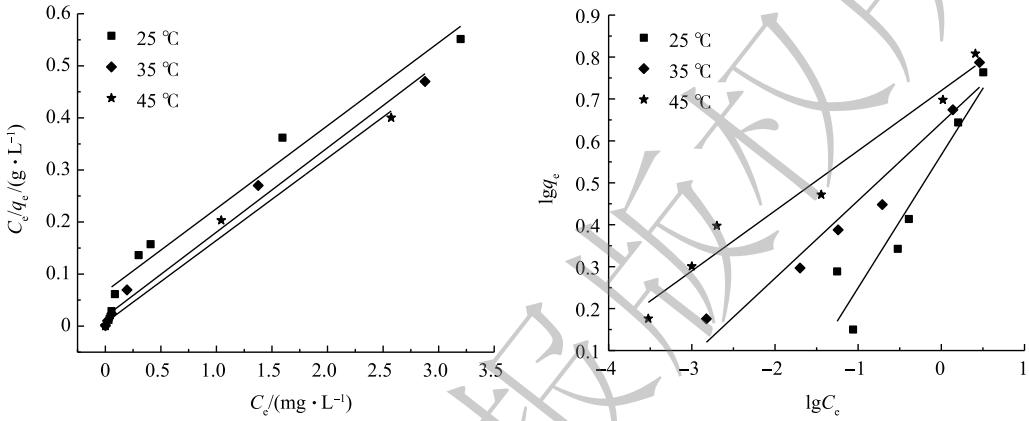
环境工程学报版权所有

别为 6.17、6.27 和 6.33 mg·g^{-1}。由 Freundlich 等温吸附模型拟合可知 0<1/n<1，说明 AFPAC 与 As(Ⅲ) 之间有较强的亲和力。当 lnC_e 较低时，lnq_e 随 lnC_e 的增大呈明显线性增加，但当 lnC_e 较高时，lnq_e 的增速逐渐变缓。这可能是较高的 As(Ⅲ) 质量浓度影响了 AFPAC 与 As(Ⅲ) 之间的相互作用力，导致吸附过程偏离理想状态。

表 3 吸附动力学模型拟合结果与参数值

Table 3 Adsorption kinetics model fitting results and parameter values

拟一级吸附动力学模型			拟二级吸附动力学模型		
R^2	q/(mg·g^{-1})	K_1	R^2	q/(mg·g^{-1})	K_2
0.954 7	0.675 5	0.002 8	0.996 0	1.020 4	0.014 6



(a) Langmuir模型 (b) Freundlich模型

注：初始As(III)质量浓度1.5~9 mg·L^{-1}，AFPAC投加量1 g·L^{-1}，pH= 6.0，振荡24 h。

图 4 AFPAC 吸附等温线模型拟合

Fig. 4 Adsorption isotherm model fitting of AFPAC

表 4 吸附等温线拟合结果与参数值

Table 4 Adsorption isotherm fitting results and parameter values

T/℃	Freundlich吸附等温线模型			Langmuir吸附等温线模型		
	n	K_F	R^2	q_m/(mg·g^{-1})	K_L	R^2
25	3.155	3.687	0.899 7	6.169	1.416	0.970 3
35	5.397	4.395	0.953 7	6.274	8.810	0.989 6
45	6.974	5.248	0.968 7	6.329	23.939	0.990 7

2.5 载铁活性炭吸附除 As(Ⅲ) 机理分析

1) 表面形貌变化。利用 SEM 对吸附除 As(Ⅲ) 前后的 AFPAC 进行了表征。如图 5 所示，AFPAC 表面的铁氧化物与 As(Ⅲ) 发生明显的吸附作用，致使其表面形貌发生变化。由图 5(a)~(b) 可见，吸附除 As(Ⅲ) 前，AFPAC 表面较为粗糙，凹凸不平有明显的棒状、块状的铁氧化物颗粒物。这不仅提高了 AFPAC 的比表面积，强化了与水溶液的界面反应，更为重要的是提供了丰富的吸附位点[17]。吸附 As(Ⅲ) 后，AFPAC 表面呈现较多的精细颗粒，以膜网状态堆叠在一起，将吸附后的 As(Ⅲ) 紧紧的固定在材料上，不易断裂浸出。

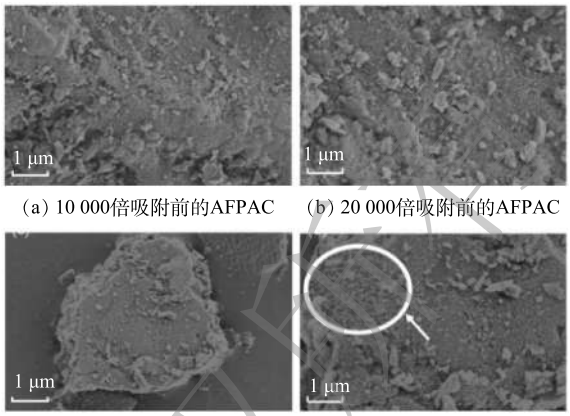
2) 红外光谱的变化。对吸附 As(Ⅲ) 前后的 AFPAC 进行了红外光谱表征，结果如图 6 所示。其中 1 081 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动峰，3 440 cm^{-1} 附近为 O—H 的伸缩振动峰，1 570~1 580 cm^{-1} 为 C=C 的伸缩振动峰，1 400 cm^{-1} 为 C—H 的弯曲振动峰，676~680 cm^{-1} 为 S—O 的弯曲振动峰，900~1 300 cm^{-1} 的宽波峰为 Si—O 的振动峰[18-19]。由上述结果可知，吸附前后的 AFPAC红外光谱发生了一定的变化，其中改性后的 AFPAC 在 464.8 cm^{-1} 处出现了一个 Fe—O 特征峰[8]，据此可推测

环境工程学报版权所有

预处理后的活性炭在浸渍过程中有效负载了铁氧化物。改性后的 AFPAC在 3 440 cm^{-1} 的 O—H 峰增强，这是由于改性过程中 $FeSO_4$ 与 K_2FeO_4 发生氧还反应促进了铁氢氧化物的生成并原位负载在活性炭上。吸附 As(Ⅲ) 后的 AFPAC 主要吸收峰的位置基本未发生变化，说明吸附除 As(Ⅲ) 并未明显改变其自身的结构。此外，吸附 As(Ⅲ) 后 O—H 振动峰的强度减弱，推测是由于 AFPAC 上的 FeOOH 与 As(Ⅲ) 形成了 Fe—O—As 络合物所致[11]。

3) XRD 分析。利用 XRD 分析样品的晶体结构并确定了改性后的活性炭上铁氧化物的种类。由图 7 可见，PAC 和 AFPAC 在 26.6º附近有较宽的 C 的特征峰。这说明两者主要组成结构是非晶体结构。PAC 中 26.2º和 58.1º为 SiO_2 特征峰，而改性后 AFPAC 的 SiO_2 特征峰消失不见。这说明酸预处理及载铁改性有效清除了活性炭表面杂质，优化了活性炭结构。需要注意的是，制备获得的 AFPAC 中出现了 3 种铁氧化物的特征峰：位于 33.9º、41.8º、57.7º的 FeO 特征峰；位于 35.9º、43.2º、62.4º的 Fe_2O_3 的特征峰；位于 28.4º、35.6º、63.8º的 FeOOH 特征峰[20]。不过，峰的强度相对较弱，推测是由于 Fe 主要以无定形态负载在活性炭上所致[21]。

4) XPS 分析。对吸附除 As(Ⅲ) 前后的 AFPAC 进行了 XPS 表征分析。由图 8(a)~(b) 可见，AFPAC 吸附除 As(Ⅲ) 前后 C1s 的结合能均未曾改变，为炭纤维中炭骨架峰，无谱峰分裂现象。结合图 8(c) 中 Fe2p 的精细谱可以看出，AFPAC 上在 709.0 eV 和 711.6 eV 处出现了 Fe 的特征峰，Fe 的价态分别对应 Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ)，主要以 Fe(Ⅱ) 形式存在。结合有关研究报道和 XPS 标准谱库可知，载铁改性过程中原位生成了物种丰富的铁氧化物，包括 FeO、Fe_2O_3 和 FeOOH 等[22]，与本研究中 XRD 研究结论一致。而吸附除 As(Ⅲ) 后 AFPAC 的 Fe2p 精细谱有一定的变化，Fe 主要以 Fe(Ⅲ) 形式存在，原位产生的 FeOOH 在吸附除 As(Ⅲ) 中发挥了重要的作用。不同铁氧化物形态的来源主要由于溶液中少量游离态的 $HFeO_4^-$ 与 $FeSO_4$ 形成的 $Fe(OH)_2$ 发生氧化还原反应，原位产生了 $Fe(OH)_3$，并最终以 FeO、Fe_2O_3 和 FeOOH 等形式负载于 AFPAC 上。具体反应机制如式 (9)~式 (13) 所示。



(a) 10 000倍吸附前的AFPAC　(b) 20 000倍吸附前的AFPAC

(c) 10 000倍吸附后的AFPAC　(d) 20 000倍吸附后的AFPAC

图 5　吸附前后 AFPAC 的扫描电子显微镜图

Fig. 5　SEM images of AFPAC before and after adsorption

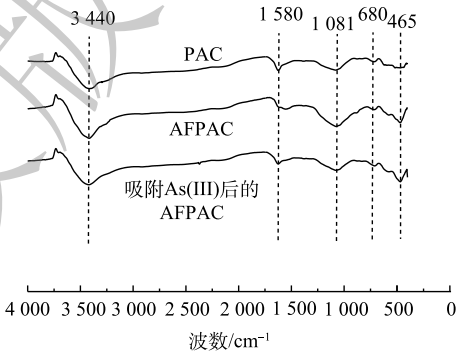


图 6　原活性炭粉 PAC 及吸附前后 AFPAC 的 FTIR 红外光谱图

Fig. 6　FTIR spectra of PAC and AFPAC before and after adsorption

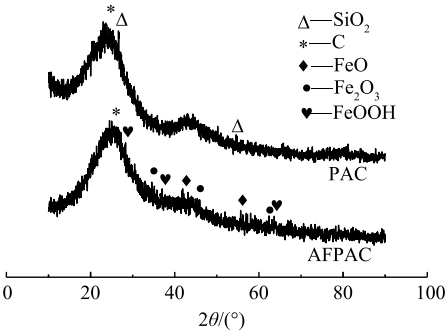


图 7　改性前后活性炭的 XRD 图

Fig. 7　XRD pattern of activated carbon before and after modification

环境工程学报版权所有

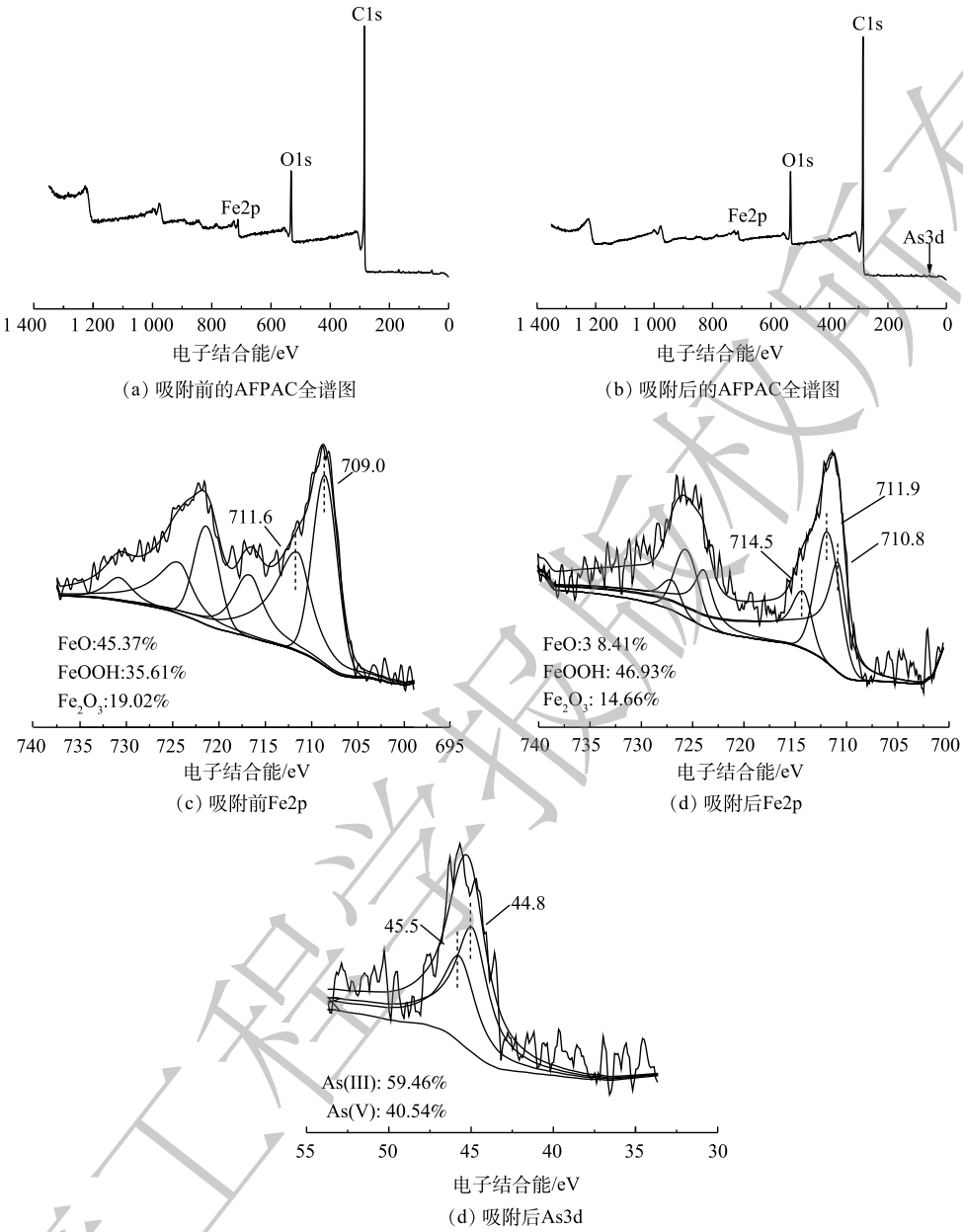


图 8 AFPAC 吸附前后的 XPS 图谱

Fig. 8 XPS spectra of AFPAC before and after adsorption

$$2HFe^{VI}O_4^- + 4H_2O \rightarrow 2H_3Fe^{IV}O_4^- + 2H_2O_2 \tag{9}$$

$$HFe^{VI}O_4^- + Fe(OH)_2(aq) + H_2O \rightarrow H_2Fe^{V}O_4^- + Fe(OH)_3(aq) \tag{10}$$

$$2H_3Fe^{IV}O_4^- + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3(aq) + H_2O_2 + 2OH^- \tag{11}$$

$$2H_2Fe^{V}O_4^- + 2H_2O + 2H^+ \rightarrow 2Fe(OH)_3(aq) + 2H_2O_2 \tag{12}$$

$$Fe(OH)_2(aq) + 3Fe(OH)_3(aq) \rightarrow FeO + Fe_2O_3 + FeOOH + 5H_2O \tag{13}$$

同时，由 As3d 的精细谱 (图 8(e)) 可以看出，吸附 As(Ⅲ) 后 AFPAC 的 As3d 结合能的特征峰位于 44.8 eV 和 45.5 eV，分别对应 As(Ⅲ) 和 As(Ⅴ)[23]，其中 As(Ⅴ) 占约 40%，砷的价态在吸附过程中发生了变化。其原因可能是：一方面由于 AFPAC 呈现一定的核壳结构现象，铁元素由表到里呈现

环境工程学报版权所有

出不同的价态分布，存在少量的高价态铁与 As(Ⅲ) 发生氧化还原反应；另一方面可能是由于部分 As(Ⅲ) 与活性炭上的 O 原子在传递电子过程中失去电子所致。由此可见，AFPAC 去除 As(Ⅲ) 的过程不仅存在化学吸附，还存在一定的氧化还原作用。

2.6　吸附剂的稳定性分析

由图 9 可见，经过 3 次解吸再生后，AFPAC 对 As(Ⅲ) 的去除率依次为 95.63%、92.47% 和 90.18%，再生后的 AFPAC 对 As(Ⅲ)依然保持较高的去除效果。这说明 AFPAC 的再生性能良好，多次使用后仍具有稳定的除 As(Ⅲ) 性能。

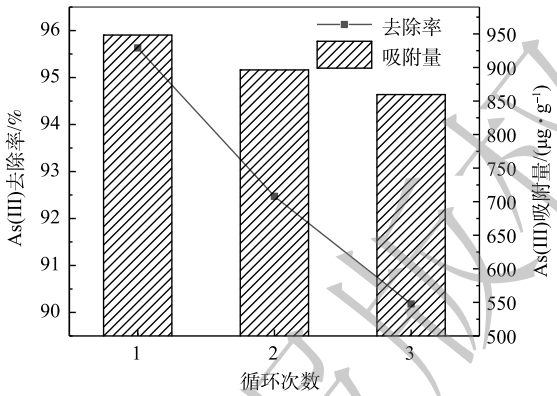


图 9　静态再生吸附实验

Fig. 9　Static regeneration and recycled adsorption performance

3　结论

1) 采用 $FeSO_4/K_2FeO_4$ 组合改性制备获得的原位铁氧化物载铁活性炭 (AFPAC) 对水中 As(Ⅲ) 具有显著的去除效果，As(Ⅲ) 的最高去除率可达到 99.5%。

2) 拟二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型能较好地拟合 AFPAC 对 As(Ⅲ) 的吸附过程，表明其吸附以化学吸附为主，属于单层吸附，最大吸附容量为 6.17 $mg\cdot g^{-1}$。

3) $FeSO_4/K_2FeO_4$ 组合改性可在活性炭表面原位生成丰富的铁 (氢) 氧化物形态，为吸附 As(Ⅲ) 提供大量的吸附位点，具有较强的吸附结合能力。吸附过程存在明显的氧化还原反应。AFPAC 对 As(Ⅲ) 的去除存在配位络合、静电吸附及氧化还原等多重协同作用机制。

参 考 文 献

[1] 刘兆民, 李耸耸, 黄贝贝, 等. 零价铁去除饮水中砷As(III)性能的研究[J]. 化工中间体, 2015,17(1): 34-36. DOI: CNKI:SUN:ZJTY.0.2015-01-017.

[2] 彭映林, 肖斌 . 两级中和-铁盐沉淀法处理高砷废水[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 64-68. DOI: CNKI:SUN:GYSC.0.2016-06-016.

[3] LUO Q, CHENG L, ZHANG M, et al. Comparison and characterization of polyacrylonitrile, polyvinyliden fluoride, and polyvinyl chloride composites functionalized with ferric hydroxide for removing arsenic from water[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 24: 101927. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101927.

[4] 肖静, 田凯勋, 高怡. 载铁活性炭吸附剂的制备及除砷(Ⅲ)性能研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(11): 28-32.

[5] 公绪金, 董玉奇, 李伟光. 原位载铁中孔活性炭吸附As和天然有机物效能[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3857-3865.

[6] 宋志莲. 铁锰氧化物/煅烧牡蛎壳复合吸附剂对水中As(Ⅲ)的吸附性能及机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.

[7] ZHANG Q L, LIN Y C, CHEN X, et al. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(3): 671-678.

[8] 陈苹. 载铁活性炭吸附材料的制备及对水中砷(Ⅴ)的吸附研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2015.

[9] 朱慧杰, 贾永锋, 吴星, 等. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中As(Ⅲ)的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1644-1648.

[10] NIETO-DELGADO C, RANGEL-MENDEZ J R. Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water[J]. Water Research, 2012, 46(9): 2973-2982.

环境工程学报版权所有

[11] 罗成. 载铁活性炭的制备及对水中三价砷的吸附研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.

[12] 肖静. 载铁活性炭吸附剂的制备及除砷机理研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.

[13] 刘前进. 高铁酸钾的制备及其联合MIEX树脂去除水源中富里酸的特性研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016.

[14] 周娟娟, 李战军. 活性炭/纳米零价铁复合吸附剂的制备及对砷的去除应用[J]. 环境科学与管理, 2012,037(010):106-108. DOI: 10.3969/j.issn.1673-1212.2012.10.027

[15] EGBOSIUBA T C, EGWUNYENGA M C, TIJANI J O, et al. Activated multi-walled carbon nanotubes decorated with zero valent nickel nanoparticles for arsenic, cadmium and lead adsorption from wastewater in a batch and continuous flow modes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,423:126993. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126993

[16] ZHANG Y H, WANG Y C, ZHANG H H, et al. Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2020,156:104688. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104688

[17] 夏新星, 马腾, 王志强, 等. 载铁活性炭烧结滤芯的制备及其除砷性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(07): 1534-1540. DOI: 10.12030/j.cjee.201809199.

[18] 王正芳. 载铁活性炭的制备及对P(V)的吸附性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.

[19] NASSEH N, KHOSRAVI R, RUMMAN G A, et al. Adsorption of Cr(VI) ions onto powdered activated carbon synthesized from Peganum harmala seeds by ultrasonic waves activation[J]. Environmental Technology &Innovation, 2021, 21: 101277. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101277.

[20] KAUR J, KAUR M, UBHI M K, et al. Composition optimization of activated carbon-iron oxide nanocomposite for effective removal of Cr(VI)ions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258: 124002.

[21] FIERRO V, MUÑIZ G, GONZALEZ-SÁNCHEZ G, et al. Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 430-437.

[22] SHI-QI TIAN, L W. Degradation of organic pollutants by ferratebiochar Enhanced formation of strong intermediate oxidative iron species[J]. Water Research, 2020 , 183 : 116054. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116054.

[23] LIU A, WANG W, LIU J, et al. Nanoencapsulation of arsenate with nanoscale zero-valent iron (nZVI): A 3D perspective[J]. Science Bulletin, 2018, 63(24): 1641-1648.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of in situ iron oxides-loaded activated carbon and its performance on arsenite removal from water

HUANG Zhiyan[1], ZHENG Jun[2], MA Yaqian[1], KONG Yanli[1,*], MA Jiangya[1], CHU Hangyu[1], DING Lei[1], SHENG Guanghong[3], CHEN Hao[1]

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 3. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China

Abstract In view of the problem that arsenic trivalent As(Ⅲ) in water is highly toxic and difficult to remove, in this study, the in-situ ferric oxide ferric-loaded activated carbon (AFPAC) was prepared by the dipping method at constant temperature with $FeSO_4/K_2FeO_4$ combined treatment mode, and As (Ⅲ) could be efficiently removed by coupling the adsorption ability of loaded iron oxides with the adsorption and effective solid-liquid separation abilities of activated carbon. The results showed that at AFPAC dosage of 1 $g\cdot L^{-1}$, the removal rate of As(Ⅲ) at the initial concentration of 1 $mg\cdot L^{-1}$ was above 99.5%, and the corresponding adsorption capacity reached 6.17 $mg\cdot g^{-1}$. The adsorption behavior of As(Ⅲ) was heterogeneous surface adsorption, mainly belonged to chemical adsorption. The iron oxides generated in situ on the surface of AFPAC were rich in form and species with strong complexation and adsorption capacity for As(Ⅲ) removal. Multiple synergistic mechanisms for As(Ⅲ) removal were ligand complexation, electrostatic adsorption and adsorption and oxidation reduction.

Keywords iron-loaded activated carbon; in-situ iron oxide; ferrate; arsenite; ligand complexation

环境工程学报版权所有