

# 不同铁基生物炭的制备及其对 Sb(III) 吸附特性研究

王 琴<sup>1</sup>, 黄兆琴<sup>2</sup>, 吉栋梁<sup>2</sup>, 张宇峰<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学 环境科学与工程学院, 江苏 南京 211816; 2. 江苏开放大学 环境生态学院, 江苏 南京 210017)

**摘要:** 锑(Sb)污染问题日益严重, 探寻一种高效可行的含 Sb 废水治理方法至关重要。以互花米草和梧桐树皮为原材料, 筛选得到优选生物炭(FSC300 和 FMC400), 运用 EA、N<sub>2</sub> 吸/脱附、SEM、FT-IR 和 XRD 等技术对不同生物炭的理化性质进行了表征, 并对优选生物炭及相应热解温度制备所得初始生物炭的 Sb(III) 吸附动力学和等温吸附特征进行了研究。结果表明, FSC300 表面含氧量高且极性性强, FMC400 含碳量高且芳香性强。相较于初始生物炭, FSC300、FMC400 比表面积分别增大了 1.35 倍、1.10 倍, 且 FSC300 和 FMC400 均成功负载了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 FeOOH。当含锑废水 pH 值为 5、生物炭投加量为 2.5 g/L 时, FSC300 和 FMC400 的 Sb(III) 吸附容量分别提高至 20.81 mg/g 和 22.06 mg/g, 相较初始生物炭分别提高了 1.63 倍和 1.78 倍。生物炭 Sb(III) 吸附过程与 Langmuir 模型和准二级动力学模型相符, 主要为单层化学吸附, 其吸附机理包括物理吸附、表面络合和离子交换。

**关键词:** 锑污染; 铁基生物炭; Sb 吸附; 吸附机理

中图分类号: TQ424.1; X703

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2025)04-080-10

## Study on preparation of different iron-based biochar and its adsorption property for Sb(III)

WANG Qin<sup>1</sup>, HUANG Zhaoqin<sup>2</sup>, JI Dongliang<sup>2</sup>, ZHANG Yufeng<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; 2. College of Environmental and Ecology, Jiangsu Open University, Nanjing 210017, Jiangsu, China)

**Abstract:** The increasingly serious issue of antimony (Sb) pollution makes it crucial to search for an efficient and feasible method to treat Sb-containing wastewater. The *Spartina alterniflora* and *Sycamore bark* were used as raw materials to screen for the preferred biochar (FSC300 and FMC400), and EA, N<sub>2</sub> adsorption/desorption, SEM, FT-IR and XRD techniques were used to characterize the surface physical and chemical properties of different biochar. The Sb(III) adsorption kinetics and isothermal adsorption characteristics of preferred biochar and pristine biochar prepared at corresponding pyrolysis temperature were also studied. The results show that FSC300 has a high surface oxygen content and strong polarity, while FMC400 has a high carbon content and strong aromaticity. Compared to the pristine biochar, the specific surface areas of FSC300 and FMC400 increase by 1.35 and 1.10 times, respectively. FSC300 and FMC400 successfully load Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeOOH. When the pH value of Sb-containing wastewater is 5 and the biochar dosage is 2.5 g/L, the Sb(III) adsorption capacities of FSC300 and FMC400 increase to 20.81 mg/g and 22.06 mg/g, which are 1.63 and 1.78 times higher than the initial biochar respectively. The adsorption process of Sb(III) fits the Langmuir model and quasi-second-order kinetic model, mainly as monolayer chemical adsorption. The adsorption mechanisms include physical adsorption, surface complexation and ion exchange.

**Keywords:** antimony pollution; iron-based biochar; Sb adsorption; adsorption mechanism

重金属污染具有累积性、生态毒性和不可逆性, 严重威胁人体健康和生态环境。长期以来, 重金属污染防治是我国环保领域重要任务之一。锑(Sb)及其化合物常作为聚酯纤维、阻燃剂和电池催化剂广泛应用于半导体和印染等行业<sup>[1]</sup>。然而, 锑一旦进入人体则可与巯基结合, 干扰酶活性, 导致人体代谢紊乱, 造成器官损伤<sup>[2]</sup>。近年来, 我国的锑

废水排放标准要求越来越严格, 涉锑企业面临较为严峻的挑战。因此, 探寻一种低成本且高效的含锑废水中重金属锑的去除技术尤为迫切。

目前, 处理含锑废水技术主要包括吸附、离子交换、絮凝沉淀、膜分离和电化学等技术<sup>[3]</sup>, 最为成熟的是絮凝沉淀和膜分离技术。生物炭作为一种多孔吸附剂, 在含重金属废水处理中受到越来越多

收稿日期: 2024-09-05; 修回日期: 2024-10-14。

基金项目: 江苏省科技厅产学研合作项目(BY20230861, BY20230942, BY20230850)。

第一作者: 王 琴(1999—), 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, E-mail: 202261202035@njtech.edu.cn。

通信作者: 张宇峰(1970—), 博士, 教授, 研究方向为三废治理与资源化, E-mail: zhangyuf@126.com。

的关注和青睐。生物炭是生物质有机原料在限氧条件下通过热解产生的一类良好的碳基吸附材料,其表面富含官能团且孔隙结构丰富。目前,铁基生物炭被认为是一种吸附重金属镉的高效材料。铁盐类化合物本身对镉具有较强吸附性,将金属盐类颗粒物分散负载到多孔载体(如生物炭)中则可改善其结构松散的缺点,具有显著的成本优势<sup>[4]</sup>。

生物炭来源广泛,农业废物和林业废物等生物质均可用于制备生物炭,但不同原材料及制备条件下所得生物炭吸附性能和机理不同。互花米草是一种生态入侵植物,其具备的快速生长和繁殖能力使其成为了水体生态系统的威胁<sup>[5]</sup>。因其内部呈现海绵状且具备多孔形态特性,已成为制备生物炭的优选原材料<sup>[6]</sup>。仇祯等<sup>[7]</sup>在450 °C下制备了互花米草生物炭,发现其对溶液中Cd<sup>2+</sup>具有良好的吸附效果。梧桐树皮则是常见的园林废弃物之一,采用填埋和燃烧方式处理梧桐树皮会造成生物资源浪费和环境污染<sup>[8]</sup>。DOMINGUES等<sup>[9]</sup>通过对比桉树锯末、松树皮、甘蔗渣、咖啡壳和鸡粪等不同生物质制备得到的生物炭理化性质,发现来自木材生物炭具有更优的芳香特性。张兴梅等<sup>[10]</sup>发现700 °C和900 °C制备的落叶松树皮炭相较于其余部位(树干边材、树枝、树叶和松果)制备得到生物炭而言,比表面积更大、得率更高。因此,利用互花米草和梧桐树皮制备生物炭,进而制备吸附材料,不仅可以实现废弃生物资源再利用,还可以废治废,对生态环境治理具有重要意义。

选取互花米草和梧桐树皮为原材料,利用六水合氯化铁改性并在不同温度(300 °C、400 °C和500 °C)下制备铁基生物炭,研究改性生物炭对水相中Sb(III)吸附行为特征并探讨其吸附机理,旨在为互花米草及梧桐树皮等生物资源资源化利用提供依据,并为去除废水中Sb(III)提供一种经济有效的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

互花米草,采自江苏省盐城市射阳县;梧桐树皮,采自南京工业大学校园内;六水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;半水合酒石酸铋钾(K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·1/2H<sub>2</sub>O),分析纯,购于广州市金华大化学试剂有限公司。

### 1.2 生物炭制备

#### 1.2.1 初始生物炭

分别称取一定量干燥粉碎并过100目筛后的原

材料(互花米草/梧桐树皮)于石英舟中,置于管式炉中,在N<sub>2</sub>(200 mL/min)气氛下以10 °C/min的升温速率加热至300 °C、400 °C和500 °C热解2 h,自然冷却至室温后得到初始生物炭,置于样品瓶中备用。将生物炭按照原料和制备温度不同分别进行标记,互花米草初始生物炭记为SBC300、SBC400和SBC500,梧桐树皮初始生物炭记为MBC300、MBC400和MBC500。

#### 1.2.2 铁基生物炭

将10 g原材料(互花米草/梧桐树皮)加入100 mL 0.5 mol/L FeCl<sub>3</sub>溶液烧杯中,在水浴锅(80 °C)中搅拌2 h,调节溶液pH至中性,于烘箱80 °C烘干24 h。将得到的固体混合物置于石英舟中,放入管式马弗炉中热解2 h(热解条件与初始生物炭相同),自然冷却至室温后得到改性铁基生物炭。铁基互花米草生物炭记为FSC300、FSC400和FSC500,铁基梧桐树皮生物炭记为FMC300、FMC400和FMC500。

### 1.3 吸附特性评价

称取0.050 g初始及改性铁基生物炭样品,分别加入50 mL离心管内与20 mL 50 mg/L Sb(III)溶液混合,调节溶液初始pH值为5。在25 °C下以180 r/min转速在恒温水浴中振荡24 h,后通过0.22 μm孔径滤膜过滤,测定滤液中Sb(III)质量浓度,重复测定3次。对比探究不同热解温度下及不同原材料制备的初始和铁基生物炭对Sb(III)吸附容量,并分别在两种原材料中筛选出吸附效果最佳的铁基生物炭及其对应热解温度下制备的初始生物炭进行生物炭表面特性表征和后续动力学及等温吸附实验。

### 1.4 生物炭性质测定和结构表征

采用Unicube型元素分析仪(德国Elementar公司)对生物炭进行元素组成分析(EA)。在800 °C下燃烧2 h后,测量生物炭失重量以分析灰分含量,同时采用差减法来估算样品氧含量。

采用ASAP2460型全自动比表面及孔隙度分析仪(美国Micromeritics公司)分析生物炭比表面积和孔隙度。样品于200 °C下脱气8 h,以N<sub>2</sub>作为吸附气体进行表征。利用Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法分析孔径分布。

通过SU8010型扫描电子显微镜(日本Hitachi公司)分析生物炭表面形貌及其结构。使用导电胶将样品固定,对其进行喷金处理后进行SEM分析。

通过Nicolet iS20型傅里叶变换红外光谱分析仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)对生物炭样品表面官能团进行分析。扫描范围为4000~400 cm<sup>-1</sup>,分

辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 D2 Phaser 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)分析生物炭样品晶体结构。扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

## 1.5 吸附动力学和等温吸附实验

### 1.5.1 吸附动力学实验

分别称取 $0.050\text{ g}$ 两种不同原材料在最佳热解温度下制备初始和铁基生物炭材料,加入到 $10$ 只 $50\text{ mL}$ 离心管中,并加入 $20\text{ mL}$  $50\text{ mg/L}$  $\text{Sb(III)}$ 溶液,调节溶液初始 $\text{pH}$ 值为 $5$ 。将离心管置于旋转振荡器中,在 $25^\circ\text{C}$ 下以 $180\text{ r/min}$ 转速旋转振荡。在不同时间间隔( $5\text{ min}$ 、 $20\text{ min}$ 、 $40\text{ min}$ 、 $60\text{ min}$ 、 $90\text{ min}$ 、 $150\text{ min}$ 、 $240\text{ min}$ 、 $480\text{ min}$ 、 $720\text{ min}$ 和 $1440\text{ min}$ )取出相应离心管,通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤后测定溶液中 $\text{Sb(III)}$ 质量浓度,计算生物炭吸附容量并采用动力学模型进行拟合分析。

### 1.5.2 等温吸附实验

分别称取 $0.050\text{ g}$ 两种不同原材料在最佳热解温度制备初始和铁基生物炭材料,置于 $6$ 个 $50\text{ mL}$ 离心管中,分别加入 $20\text{ mL}$ 的 $20\text{ mg/L}$ 、 $50\text{ mg/L}$ 、 $100\text{ mg/L}$ 、 $150\text{ mg/L}$ 、 $200\text{ mg/L}$ 和 $300\text{ mg/L}$  $\text{Sb(III)}$ 溶液,调节溶液初始 $\text{pH}$ 值为 $5$ 。置于旋转振荡器中以 $180\text{ r/min}$ 转速在 $25^\circ\text{C}$ 下振荡 $24\text{ h}$ 后取出。吸附结束后取出相应离心管,通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤后测量溶液中 $\text{Sb(III)}$ 质量浓度,计算生物炭吸附容量并采用吸附等温模型进行拟合分析。

## 1.6 数据处理

生物炭对锑吸附容量计算方法见式(1),准一级、准二级动力学方程分别见式(2)、式(3),Langmuir、

Freundlich等温吸附模型拟合方程分别见式(4)、式(5)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$Q_t = Q_c(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_c^2 t}{1 + k_2 Q_c t} \quad (3)$$

$$Q_c = \frac{C_e K_L Q_m}{1 + C_e K_L} \quad (4)$$

$$Q_c = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, $Q$ 为生物炭吸附剂吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $C_0$ 为溶液中 $\text{Sb(III)}$ 的初始质量浓度, $\text{mg/L}$ ;  $C_t$ 为 $t$ 时刻溶液中 $\text{Sb(III)}$ 的质量浓度, $\text{mg/L}$ ;  $V$ 为溶液体积, $\text{L}$ ;  $m$ 为加入生物炭质量, $\text{g}$ ;  $Q_t$ 为 $t$ 时刻生物炭吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $t$ 为吸附接触时间, $\text{min}$ ;  $Q_c$ 为吸附平衡时生物炭吸附容量, $\text{mg/g}$ ;  $k_1$ 为准一级动力学方程速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为准二级动力学方程速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ;  $C_e$ 为吸附平衡时溶液中 $\text{Sb(III)}$ 的质量浓度, $\text{mg/L}$ ;  $K_L$ 为Langmuir平衡常数, $\text{L}/\text{mg}$ ;  $Q_m$ 为最大吸附量, $\text{mg/g}$ ;  $K_F$ 为Freundlich平衡常数, $\text{mg/g}$ ;  $n$ 为Freundlich等温吸附模型常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同生物炭吸附性能分析

本次实验基于两种原材料,分别在不同热解温度( $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 和 $500^\circ\text{C}$ )下制备了 $6$ 种初始生物炭样品和 $6$ 种改性铁基生物炭样品。在溶液初始 $\text{pH}$ 值为 $5.0 \pm 0.20$ 、温度为 $25^\circ\text{C}$ 以及生物炭投加量为 $2.5\text{ g/L}$ 的条件下,对生物炭样品的 $\text{Sb(III)}$ 吸附特性进行了分析。不同条件制备互花米草和梧桐树皮生物炭对 $\text{Sb(III)}$ 吸附性能见图1。

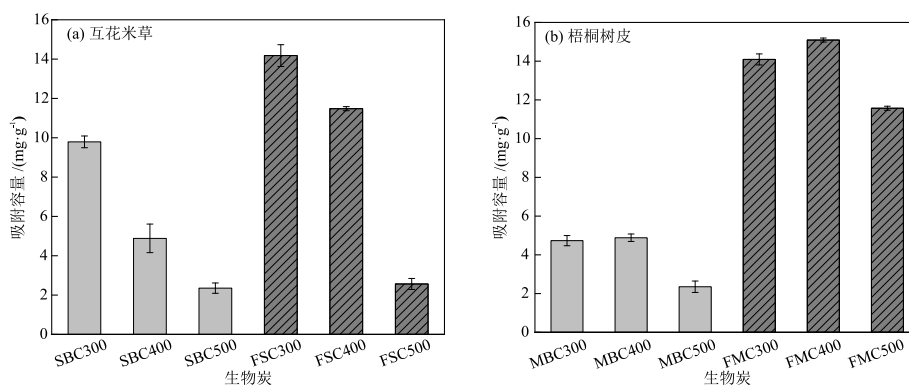


图1 不同制备条件生物炭对 $\text{Sb(III)}$ 的吸附性能  
Fig. 1 Adsorption performances of biochar prepared under different conditions for  $\text{Sb(III)}$

由图1可知,未改性前,初始互花米草生物炭的 $\text{Sb(III)}$ 吸附容量均高于初始梧桐树皮生物炭。而改

性后,由两种材料制备的生物炭吸附容量均大幅提高。铁基互花米草生物炭(FSC300、FSC400和

FSC500)的吸附容量是初始互花米草生物炭(SBC300、SBC400和SBC500)的1.09~2.35倍;铁基梧桐树皮生物炭(FMC300、FMC400和FMC500)的吸附容量提升更为显著,是初始梧桐树皮生物炭(MBC300、MBC400和MBC500)的2.98~4.93倍。这说明铁改性生物炭是提高生物炭Sb(III)吸附性能的有效手段。

此外,热解温度也会对生物炭Sb(III)吸附性能也会产生影响。相比较高温(500 °C),两种不同原材料在较低热解温度(300 °C、400 °C)下制备的生物炭对Sb(III)表现出更好的吸附性能。结合TAN等<sup>[11]</sup>研究成果,生物炭表面碱性饱和烃链随着热解温度升高逐渐转化为不饱和芳香性结构,导致各种含氧官能团数量减少,从而使得其Sb(III)吸附性能降低。为进一步探究由两种不同原材料制备的铁基生物炭对水溶液中Sb(III)吸附性能和吸附机理,选择吸附性能最佳的FSC300和FMC400作为Sb(III)吸附材料开展后续吸附实验研究,同时以相应热解温度下初始

生物炭SBC300及FMC400作为对照。

## 2.2 生物炭物理特性和结构表征分析

### 2.2.1 物理特性

在分析中常利用氢碳和氧碳相对质量含量比来评价生物炭极性和芳香性<sup>[12]</sup>。优选铁基生物炭元素组成见表1。由表1可知,FSC300具有更高的氧相对质量含量(54.81%)和更强的极性(氧和碳相对质量比更高,为1.35),而FMC400则具有较高的碳相对质量含量(60.10%)和更强芳香性(氢碳相对质量比更低,为0.057)。这可能与两种原材料中纤维素、半纤维素和木质素含量不同有关,通常使用木材制备的生物炭具有更高的碳含量,更低的氢碳相对质量比和更多的芳香性结构<sup>[9]</sup>。而互花米草氧含量较高也预示着FSC300表面可能含有更多含氧官能团,在吸附中会起到重要作用。此外,FSC300及FMC400均具有较高的灰分含量(质量分数),原因在于这两种植物在生长过程中吸收了较多钠、钾和钙等无机盐<sup>[10]</sup>。

表1 优选铁基生物炭的元素组成

Table 1 Elemental compositions of optimum iron-based biochar

铁基生物炭	元素相对质量含量 /%				元素相对质量比		w(灰分) /%
	C	H	O	N	H和C	O和C	
FSC300	40.67	4.03	54.81	0.50	0.099	1.35	37.27
FMC400	60.10	3.43	35.71	0.77	0.057	0.59	43.60

生物炭的比表面积、总孔体积和平均孔径见表2。

表2 生物炭的比表面积、总孔体积和平均孔径

Table 2 Specific surface area, total pore volume and average pore size of biochar

生物炭	比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积 / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 / nm
SBC300	2.72	0.0048	11.28
FSC300	3.68	0.0077	5.25
FSC400	14.51	0.0310	8.43
MBC400	3.54	0.0061	8.16
FMC300	3.19	0.0057	7.10
FMC400	3.90	0.0080	6.85

由表2可知,生物炭比表面积、总孔体积和平均孔径分别在2.72~14.51 m<sup>2</sup>/g、0.0048~0.0310 cm<sup>3</sup>/g和5.25~11.28 nm之间。FSC300及FMC400比表面积分别为3.68 m<sup>2</sup>/g和3.90 m<sup>2</sup>/g,比对应热解温度下SBC300和MBC400比表面积分别增大1.35倍和1.10倍,而较大的比表面积也可提供更多吸附点位。生物炭多孔结构包括微孔(< 2 nm)、介孔(2~50 nm)和大孔(> 50 nm)<sup>[13]</sup>,高比例介孔更利于污染物快速

扩散和吸附<sup>[14]</sup>。FSC300和FMC400的平均孔径分别为5.25 nm和6.85 nm,且介孔结构的占比为同类型生物炭中最高。因此二者均属于介孔吸附剂,具有较好的吸附性能。热解温度对生物炭比表面积等物理特性也有一定影响,这主要与木质素、纤维素、半纤维素和有机组分等会在高温热解时产生CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O以及CH<sub>4</sub>等气体有关,使其内部形成丰富的孔隙结构<sup>[15]</sup>。

### 2.2.2 微观形貌

为排除水溶液对孔隙通道中铁氧化物洗涤脱离作用影响,以纯水为对照组,在相同条件下振荡24 h。生物炭SEM照片见图2,其中FSC300-Water、FMC-Water为纯水振荡后生物炭的照片,FSC300-Sb、FMC-Sb为吸附Sb(III)后生物炭的照片。由图2可知,对比铁改性前后生物炭SEM照片,初始生物炭(SBC300、MBC400)孔隙结构良好、表面光滑,而改性后生物炭(FSC300、FMC400)表面粗糙,且在其表面可观察到较为明显的颗粒状物质。这表明铁改性未能显著促进生物炭孔隙发育,同时对生物炭孔

隙结构通畅性会产生一定影响。这一现象与SHI等<sup>[16]</sup>研究结果一致,且再次印证了生物炭比表面积分析结果。对比吸附Sb(III)前后铁基生物炭SEM照片,可观察到两种生物炭孔隙堵塞现象有所缓解。这可能是由于Sb(III)与生物炭表面活性位点发生相互作用使得孔隙畅通。同时溶液流动和离子

扩散也有利于孔隙结构恢复,在一定程度上对提升生物炭吸附性能具有积极意义<sup>[17]</sup>。对照组(FSC300-Water、FMC400-Water)孔隙形貌与未吸附前生物炭表面几乎没有差别,表面依旧清晰可见颗粒状物质。因此,孔隙中铁氧化物主要参与Sb(III)的离子络合和扩散作用,而不单纯随水溶液流动脱除。

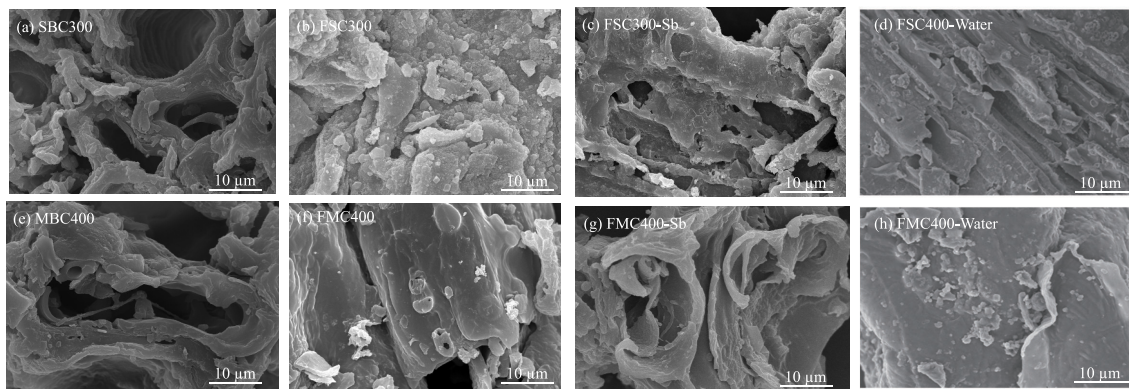


图2 生物炭的SEM照片

Fig. 2 SEM images of biochar

### 2.2.3 官能团

生物炭FT-IR谱图见图3。由图3可知,对比两种不同原材料制备的生物炭,在 $3383\text{ cm}^{-1}$ 、 $2924\text{ cm}^{-1}$ 、 $1613\text{ cm}^{-1}$ 、 $1417\text{ cm}^{-1}$ 、 $1060\text{ cm}^{-1}$ 及 $563\text{ cm}^{-1}$ 等处均有相同的特征吸收峰。其中, $3328\text{ cm}^{-1}$ 处宽峰为醇/酚羟基的伸缩振动峰, $2924\text{ cm}^{-1}$ 、 $1613\text{ cm}^{-1}$ 、 $1417\text{ cm}^{-1}$ 和 $1060\text{ cm}^{-1}$ 处分别为脂肪族 $-\text{CH}_2-$ 、芳香性 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰<sup>[18-21]</sup>,这说明生物炭表面具有大量羟基和羧基等含氧官能团。不同之处在于,MBC400在 $870\text{ cm}^{-1}$ 及 $515\text{ cm}^{-1}$ 两处存在特征吸收峰,为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动峰<sup>[22]</sup>。

对比初始生物炭及铁基生物炭红外光谱图,除上述共同特征吸收峰外,FSC300及FMC400

在 $563\text{ cm}^{-1}$ 处均存在 $\text{Fe}-\text{O}$ 伸缩振动峰<sup>[23]</sup>,同时FMC400在 $432\text{ cm}^{-1}$ 处还出现了 $\text{Fe}-\text{OH}$ 伸缩振动峰<sup>[16]</sup>,以上现象证明了铁氧化物在生物炭表面成功负载。在改性后有两点值得注意:(1)MBC400经过铁改性后 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动峰消失,这是由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 与 $\text{FeCl}_3$ 发生了反应, $\text{SiO}_2$ 将铁芯包裹其中引起<sup>[22]</sup>;(2)FSC300及FMC400表面醇/酚羟基伸缩振动峰强度减弱,这应是部分 $-\text{OH}$ 在铁改性过程中与 $\text{Fe}$ 发生作用生成了 $\text{Fe}-\text{OH}$ 或形成了表面络合物<sup>[24]</sup>。此外,对比吸附Sb(III)前后铁基生物炭FT-IR谱图可知,FSC300-Sb及FMC400-Sb表面 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 及 $\text{Fe}-\text{OH}$ 峰强度均有所减弱,表明这些官能团可能深度参与了Sb(III)吸附过程。

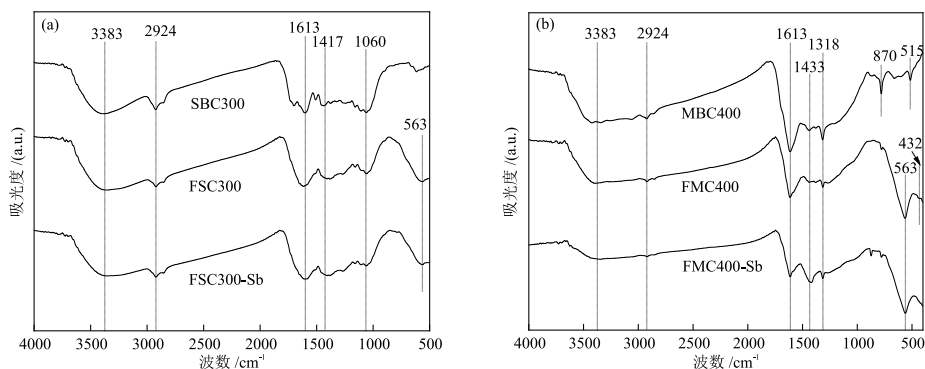


图3 生物炭的FT-IR谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of biochar

2.2.4 物相组成

生物炭 XRD 谱图见图 4。由图 4 可知,不同原材料热解制备的生物炭物相组成明显不同,且改性后生物炭样品表现出更高的结晶度。初始互花米草生物炭 SBC300 特征衍射峰与氯化钠(NaCl, PDF#78—0751)标准谱图一致,这与互花米草多生长于盐碱地附近的特性有关,其中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等无机盐离子含量相对较高<sup>[25-26]</sup>。而初始梧桐树皮生物炭 FMC400XRD 衍射峰与一水草酸钙(CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, PDF#75—1313)标准谱图相符合,这与赵佳等<sup>[27]</sup>研究结果一致,证实了梧桐树皮在热解过程中保留了一水草酸钙。此外,改性后铁基生物炭 FSC300 和 FMC400 分别在 50.48°、66.98°及 74.14°处和 30.26°、43.24°、50.48°、57.13°、62.76°、66.98°及 74.17°处出现了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 特征衍射峰,表明二者表面成功负载了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体,且 FMC400 在 28.41°、35.57°和 40.69°处

还出现了 FeOOH 特征衍射峰,表明 FeOOH 晶体成功负载。综上分析,铁改性处理显著改变了生物炭微观结构和潜在性质,这与红外光谱分析结果一致。

吸附 Sb(III)后, FSC300-Sb 及 FMC400-Sb 生物炭表面结晶度均显著下降,且生物炭表面均未出现新含 Sb 特征峰。FSC300-Sb 的 KCl 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相关特征峰在吸附后消失, FMC400-Sb 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 FeOOH 部分特征峰也在吸附 Sb(III)后减弱、消失,说明吸附后生物炭的 Fe 和 Sb 多以无定形非晶态形式或短晶序形式存在于生物炭表面<sup>[28]</sup>。结合 FSC300-Sb、FMC400-Sb 红外光谱分析可知,羟基及铁氧官能团(Fe—O、Fe—OH)可能与 Sb(III)发生离子络合作用,形成 Fe—O—Sb 键<sup>[29]</sup>。此外,值得注意的是, FSC300-Sb 的 KCl 特征峰消失,这主要是因为互花米草炭表面无机盐与溶液中 Sb(III)发生了离子交换和络合作用,形成了氯化锑络合物从而被吸附至生物炭表面<sup>[30-31]</sup>。

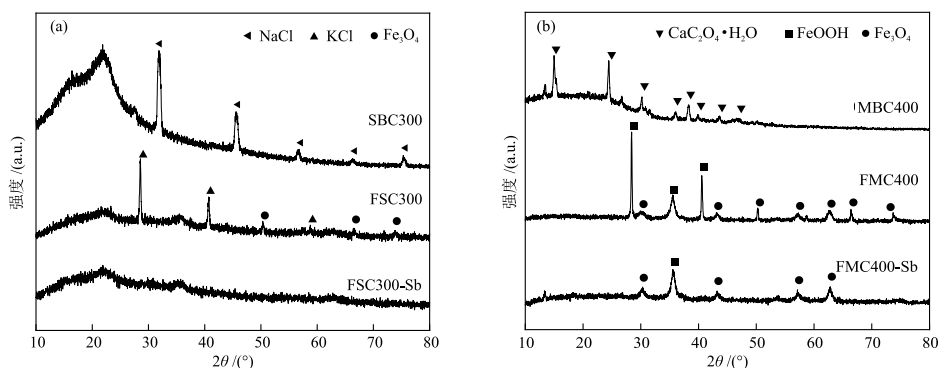


图 4 生物炭的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of biochar

2.3 生物炭吸附动力学和等温吸附分析

2.3.1 吸附动力学

吸附动力学描述了吸附物质在吸附剂表面吸附或扩散过程,这一过程对吸附物质在表面相互作用的时间起决定性作用<sup>[32]</sup>。两种不同原材料在最佳热解温度下初始生物炭 SBC300 和 FSC300、铁基生物炭 MBC400 和 FMC400 吸附 Sb(III)动力学模型拟合参数见表 3,拟合曲线见图 5。由表 3 可知, SBC300

和 FSC300、MBC400 和 FMC400 的准二级动力学模型表现出更高的决定系数(R<sup>2</sup>),可达 0.97 以上。说明上述 4 种生物炭主要通过化学作用吸附固定 Sb(III),其吸附速率主要受化学吸附控制<sup>[33]</sup>。由图 5 可知,在 Sb(III)溶液初始质量浓度为 50 mg/L 时,生物炭对 Sb(III)吸附过程可大致分为 3 个阶段:快速吸附(0~240 min)、慢速吸附(240~720 min)和吸附平衡(720~1440 min)。

表 3 不同生物炭对 Sb(III)吸附的动力学拟合参数

Table 3 Kinetic fitting parameters of Sb(III) adsorption by different biochar

生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	Q <sub>e</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> /min <sup>-1</sup>	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> /(g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
SBC300	10.26	0.0053	0.984	12.21	0.00046	0.988
FSC300	14.56	0.0048	0.960	17.63	0.00028	0.983
MBC400	5.47	0.0038	0.973	6.85	0.00053	0.976
FMC400	13.36	0.0200	0.964	14.60	0.00190	0.971

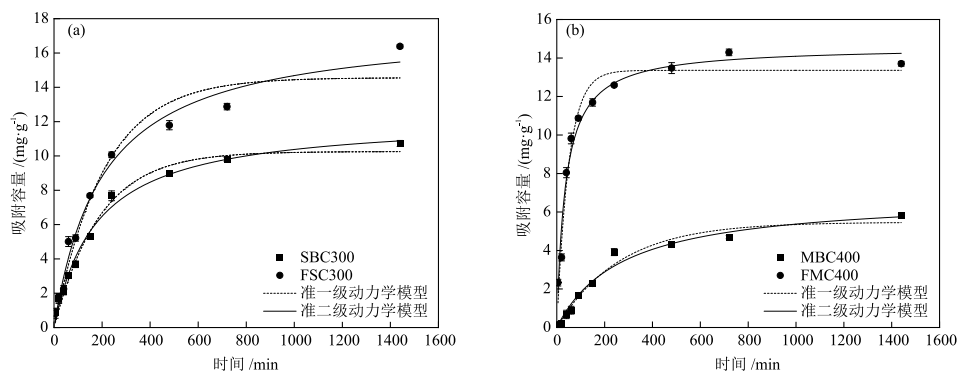


图5 不同生物炭对Sb(III)吸附的动力学拟合曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics fitting curves of different biochar for Sb(III)

### 2.3.2 等温吸附

Langmuir和Freundlich吸附等温模型常用来描述生物炭对重金属的吸附特性<sup>[34]</sup>。两种不同原材料在最佳热解温度下初始生物炭SBC300和FSC300、铁基生物炭FSC300和FMC400的等温吸附拟合曲线见图6,相关参数见表4。结合图6、表4可知,4种生物炭材料对Sb(III)吸附等温线拟合程度较高,且Langmuir吸附等温模型表现出更高的决定系数( $R_L^2 > R_F^2$ ), $R_L^2$ 均在0.94以上,说明4种生物炭材料对Sb(III)吸附均为均质表面单层吸附,生物炭对Sb(III)吸附量不会随着吸附质含量增大而无限增大<sup>[32]</sup>。由

Langmuir吸附等温模型拟合结果可知,4种生物炭对Sb(III)吸附的最大吸附容量由大到小为FMC400(22.06 mg/g)、FSC300(20.81 mg/g)、SBC300(12.70 mg/g)和MBC400(12.42 mg/g),FSC300和FMC400对Sb(III)的最大吸附量分别是SBC300和MBC400的1.63倍和1.78倍,表明铁改性可以有效提高生物炭Sb(III)吸附性能。此外, Freundlich吸附等温模型也表现出较高的决定系数, $R_F^2$ 在0.85以上。而当对吸附有利时,其模型常数 $1/n$ 常介于0~1之间<sup>[35-36]</sup>。本研究中4种生物炭材料吸附Sb(III)过程 $1/n$ 均在0.1~0.5之间,表明吸附朝着有利方向进行。

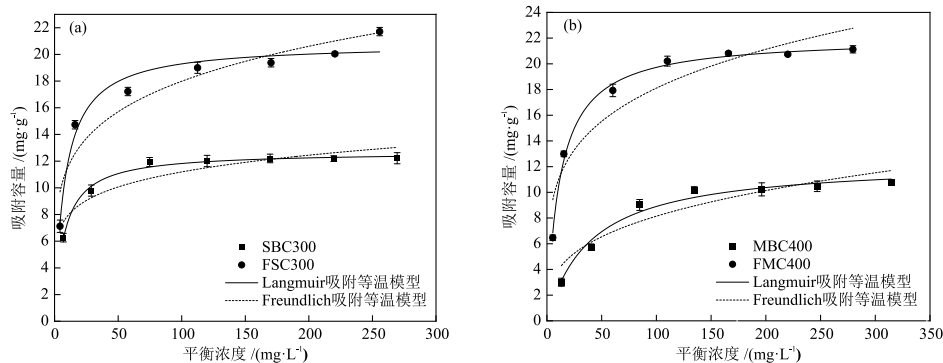


图6 不同生物炭的Sb(III)等温吸附拟合曲线

Fig. 6 Isothermal adsorption fitting curves of different biochar for Sb(III)

表4 不同生物炭的Sb(III)等温吸附拟合参数

Table 4 Isothermal adsorption fitting parameters of different biochar for Sb(III)

生物炭	Langmuir吸附等温模型			Freundlich吸附等温模型		
	$Q_m /(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L /(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R_L^2$	$1/n$	$K_F /(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_F^2$
SBC300	12.70	0.140	0.989	0.15	5.53	0.858
FSC300	20.81	0.130	0.962	0.20	7.28	0.883
MBC400	12.42	0.025	0.944	0.31	1.90	0.863
FMC400	22.06	0.085	0.967	0.23	6.50	0.872

注: $Q_m$ 为最大吸附量。

### 2.4 铁基生物炭对Sb(III)吸附机理探讨

生物炭对重金属吸附机理一般为物理吸附、离

子交换、表面络合、沉淀及共沉淀作用和表面氧化还原吸附<sup>[3,37]</sup>。对于在较低温度下热解制备得到的

两种铁基生物炭,根据BET和SEM结果分析,铁改性会导致生物炭表面粗糙而增大其比表面积,从而显著提高其Sb(III)吸附容量,说明Sb(III)吸附也受物理孔隙吸附影响。但结合吸附动力学及等温吸附特征,吸附过程以化学吸附为主,表明物理吸附并非此次吸附主要机理,这也与LEI等<sup>[38]</sup>研究结果一致。

根据吸附Sb(III)前后铁基生物炭FT-IR和XRD谱图分析结果,FSC300与FMC400在吸附Sb(III)后,其表面官能团(FSC300:Fe—O,FMC400:Fe—OH)特征峰强度显著减弱,同时FSC300与FMC400XRD谱图中原有的 $Fe_3O_4$ 特征峰及FMC400XRD谱图中特有的FeOOH特征峰强度减弱或消失,说明生物炭中铁氧化物与Sb(III)发生了表面络合作用而吸附固定Sb(III)<sup>[35]</sup>。同样,铁基生物炭中C=O官能团伸缩振动峰也在吸附后减弱,也是生物炭上C=O官能团通过阳离子- $\pi$ 键作用与Sb(III)发生络合作用所致<sup>[39-40]</sup>。然而,吸附Sb(III)后,Fe—O伸缩振动峰强度变化并不显著,这可能是由于改性后生物炭表面负载 $Fe^{3+}$ 具有氧化性,会将Sb(III)氧化为Sb(V),同时 $Fe^{3+}$ 本身也会被还原为 $Fe^{2+}$ <sup>[41]</sup>,因此铁氧官能团变化并不明显。氧化后Sb(V)会以 $Sb(OH)_6$ 形式存在于水体中,并会与Fe—OH继续发生络合反应,形成八面体配位结构<sup>[42]</sup>。此外,溶液中Cl<sup>-</sup>也存在着络合配位作用。因此,FSC300表面无机盐类等XRD特征峰消失在一定程度上可归因于Cl<sup>-</sup>与溶液中锑离子形成了氯化锑络合物。

### 3 结论

本文使用互花米草和梧桐树皮在不同热解温度(300℃、400℃和500℃)下制备了初始生物炭样品和改性铁基生物炭样品。经过初步筛选后得到了最佳吸附性能的生物炭材料(FSC300和FMC400),并通过相应表征手段(EA、BET、SEM、FT-IR和XRD)和吸附实验(吸附动力学和吸附等温线)探究了不同生物炭材料理化性质和对水相中Sb(III)吸附特征的影响,得出如下实验结论。

(1) $FeCl_3$ 改性后,不同热解温度下互花米草生物炭和梧桐树皮生物炭的Sb(III)吸附容量均大幅提高,说明该改性方法可有效提高生物炭吸附性能;本次实验条件下对Sb(III)吸附效果最佳的两种类型的生物炭材料为FSC300和FMC400。

(2)FSC300表面O相对质量含量高且极性高,而FMC400表面C相对质量含量高且芳香性强;FSC300比表面积(3.68 m<sup>2</sup>/g)是SBC300比表面积

的1.35倍,FMC400比表面积(3.90 m<sup>2</sup>/g)是MBC400比表面积的1.10倍,二者均为介孔吸附剂;FMC400在与FSC300相同负载 $Fe_3O_4$ 晶体前提下,还负载有FeOOH晶体。

(3)吸附动力学与吸附等温线拟合结果表明,FSC300和FMC400对Sb(III)最大吸附量分别为22.06 mg/g和20.81 mg/g,分别是初始生物炭的1.63倍和1.78倍,对Sb(III)吸附过程均与Langmuir吸附等温模型和准二级动力学模型更为相符,吸附过程以化学吸附和单层吸附为主。

(4)FSC300和FMC400对水相中Sb(III)主要以表面络合和氧化吸附作用为主,物理孔隙吸附为辅;FSC300表面—OH、Fe—O和FMC400表面—OH、Fe—OH等官能团参与了溶液中Sb(III)吸附过程,形成了Fe—O—Sb键; $Fe^{3+}$ 将Sb(III)氧化为Sb(V)后与Fe—OH络合,进一步促进了Sb(III)吸附;此外,生物炭表面Cl<sup>-</sup>也存在络合配位作用,形成氧化锑络合物后可进一步促进对Sb(III)吸附和去除。

### 参考文献

- [1] DUAN R, TIAN L, LIU Y, et al. Mushroom residue derived magnetic hydrochar for antimony removal from wastewater: Mechanisms insights and practicality assessment [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 343: 127187.
- [2] HE Y N, SUN R Y, ZHANG D F, et al. Separable alginate gel spheres encapsulated with La-Fe modified biochar for efficient adsorption of Sb(III) with high capacity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 460: 132322.
- [3] BISWAL K B, BALASUBRAMANIAN R K. Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110986.
- [4] 马志强, 胥思勤, 孙靖茹, 等. 改性生物炭对废水中锑的去除研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(4): 372-376+382.  
MA Z Q, XU S Q, SUN J R, et al. Research progress in removal of antimony in wastewater by modified biochar [J]. Chemistry, 2021, 84(4): 372-376+382.
- [5] 李俊明, 肖蓉, 胡艳萍, 等. 添加互花米草碎屑的人工湿地对阿特拉津和重金属的净化效果[J]. 湿地科学, 2024, 22(3): 405-417.  
LI J M, XIAO R, HU Y P, et al. Purification effect of constructed wetland with Spartina alterniflora litter on atrazine and heavy metals [J]. Wetland Science, 2024, 22(3): 405-417.
- [6] 谢宝华, 路峰, 韩广轩. 入侵植物互花米草的资源化利用研究进展[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(12):

- 1870-1879.
- XIE B H, LU F, HANG G X. Resource utilization of invasive *Spartina alterniflora*: A review [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2019, 27(12): 1870-1879.
- [7] 仇桢, 周欣彤, 韩卉, 等. 互花米草生物炭的理化特性及其对镉的吸附效应[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 172-178.
- QIU Z, ZHOU X T, HAN H, et al. Properties of *Spartina alterniflora* Loisel. derived-biochar and its effect on cadmium adsorption [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1): 172-178.
- [8] 李赞, 杨丁杰, 张钰, 等. 梧桐树皮活性炭制备及其特性表征[J]. *再生资源与循环经济*, 2019, 12(4): 32-35.
- LI Z, YANG D J, ZHANG Y, et al. Preparation and characterization of Sycamore bark activated carbon [J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2019, 12(4): 32-35.
- [9] DOMINGUES R R, TRUGILHO P F, SILVA C A, et al. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits [J]. *PLOS ONE*, 2017, 12(5): 1-19.
- [10] 张兴梅, 王鑫宇, 李思锦. 落叶松不同器官化学组分及其生物炭理化性质研究[J]. *林业与生态科学*, 2023, 38(4): 391-398.
- ZHANG X M, WANG X Y, LI S J. Study on chemical composition of different organs of larch and its physico-chemical properties of biochar [J]. *Forestry and Ecological Sciences*, 2023, 38(4): 391-398.
- [11] TAN Z X, YUAN S N, HONG M F, et al. Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121370.
- [12] WAQAS M, ABURIAZAIZA A S, MIANDAD R, et al. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 477-488.
- [13] 罗庆, 寇力月, 魏忠平, 等. 不同原料来源及热解温度下林业废弃物生物炭理化性质差异研究[J]. *沈阳农业大学学报*, 2024, 55(3): 285-297.
- LUO Q, KOU L Y, WEI Z P, et al. Study on the physical and chemical properties of forestry waste under different raw material sources and pyrolysis temperature [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2024, 55(3): 285-297.
- [14] GAN F L, CHENG B W, JIN Z H, et al. Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene [J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130514.
- [15] SURESH KUMAR P, KORVING L, KEESMAN K J, et al. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 160-169.
- [16] SHI J X, HAN H J, XU C Y. A novel enhanced anaerobic biodegradation method using biochar and  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ @biochar for the removal of nitrogen heterocyclic compounds from coal gasification wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134052.
- [17] 高海荣, 金帅龙, 陈建军, 等. 黑藻磁性复合材料的制备及对水体  $\text{Pb}^{2+}$  的超声吸附研究[J]. *水处理技术*, 2024, 50(6): 75-79+84.
- GAO H R, JIN S L, CHEN J J, et al. Preparation of magnetic composites based hydrilla *verticillata* and their ultrasonic adsorption on  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solution [J]. *Technology of Water Treatment*, 2024, 50(6): 75-79+84.
- [18] 陈薇杨, 王炳智, 潘凯明, 等. 不同原料低温生物炭的性质及氨氮吸附性能[J]. *中国造纸*, 2023, 42(7): 20-30.
- CHEN W Y, WANG B Z, PAN K M, et al. Properties and ammonia nitrogen adsorption performance of biochars from different raw materials [J]. *China Pulp & Paper*, 2023, 42(7): 20-30.
- [19] 宋香琳, 李亚科, 李栋, 等. 花生壳生物炭的改性及其吸附  $\text{Pb}^{2+}$  性能研究[J]. *生物质化学工程*, 2022, 56(6): 43-50.
- SONG X L, LI Y K, LI D, et al. Modification of peanut shell biochar and its adsorption properties of  $\text{Pb}^{2+}$  [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2022, 56(6): 43-50.
- [20] 杨佳芝, 杨帆, 钟艳霞, 等. 乙撑胺改性生物炭螯合金属材料的磷吸附性能及解吸特性[J]. *环境化学*, 2024, 44(2): 1-12.
- YANG J Z, YANG F, ZHONG Y X, et al. Adsorption and desorption characteristics of ethylenediamine modification of biochar chelating metal material [J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 44(2): 1-12.
- [21] 王室苹, 李梅, 安娅, 等. 镁改性增强小麦秸秆生物炭对镉的吸附能力: 表面络合模型研究[J]. *生态环境学报*, 2024, 33(4): 617-625.
- WANG S P, LI M, AN Y, et al. The Effect of magnesium modification on enhancing cadmium adsorption capacity of wheat straw biochar: A surface complexation modeling approach [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2024, 33(4): 617-625.
- [22] QIAN L B, ZHANG W Y, YAN J C, et al. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(IV) removal [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 153-160.
- [23] 江美琳, 金辉, 邓聪, 等. 生物炭负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的制备与表征[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(3): 592-597.
- JIANG M L, JIN H, DENG C, et al. Preparation and characterization of nanoparticles containing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cores in biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 592-597.
- [24] WANG L, WANG J Y, WANG Z X, et al. Enhanced antimonate ( $\text{Sb}(\text{V})$ ) removal from aqueous solution by

- La-doped magnetic biochars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 623-632.
- [25] 岳霞, 陈德珍, 安青, 等. 3种典型水生生物质热解特性的对比研究[J]. *可再生能源*, 2022, 40(11): 1421-1427.  
YUE X, CHEN D Z, AN Q, et al. Comparison of pyrolysis characteristics of three typical aquatic biomass [J]. *Renewable Energy Resources*, 2022, 40(11): 1421-1427.
- [26] 李继红, 杨世关, 李晓彤. 互花米草与褐煤共热解特性试验[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(14): 251-257.  
LI J H, YANG S G, LI X T, et al. Experiment on co-pyrolysis characteristics of *Spartina alterniflora* and lignite [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(14): 251-257.
- [27] 赵佳, 刘雪峰, 林海波, 等. FTIR法研究蜜环菌降解前后榛子木材木质纤维素结构及成分的变化[J]. *西部林业科学*, 2018, 47(1): 97-103.  
ZHAO J, LIU X F, LIN H B, et al. FTIR analysis on the structure and compositions changes of lignocellulose of *Corylus heterophylla* degraded by *armillaria mellea* [J]. *Journal of West China Forestry Science*, 2018, 47(1): 97-103.
- [28] HE R, YUAN X Z, HUANG Z L, et al. Activated biochar with iron-loading and its application in removing Cr(IV) from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579: 123642.
- [29] 谢志磊, 莘嘉静, 李智超, 等. 3种合成施氏矿物对Sb(III)的吸附动力学机制[J]. *环境化学*, 2024, 43(12): 1-13.  
XIE Z L, XIN J J, LI Z C, et al. Kinetics mechanisms of Sb(III) adsorbed by three synthesized Schwertmannites [J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(12): 1-13.
- [30] 唐雅宁, 王兴华, 王英男, 等. 缺氧酸性条件下三价铁对锑释放的作用机制[J]. *水文地质工程地质*, 2023, 50(6): 175-183.  
TANG Y N, WANG X H, WANG Y N, et al. Mechanism of action of Fe(III) on antimony release under anoxic acidic conditions [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2023, 50(6): 175-183.
- [31] YIN G C, TAO L, CHEN X L, et al. Quantitative analysis on the mechanism of Cd<sup>2+</sup> removal by MgCl<sub>2</sub>-modified biochar in aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126487.
- [32] JIA X C, ZHOU J W, LIU J, et al. The antimony sorption and transport mechanisms in removal experiment by Mn-coated biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138158.
- [33] 刘书畅, 黄应平, 熊彪, 等. 不同热解温度制备柚子皮生物炭对Pb(II)的吸附机理[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2020, 66(4): 361-368.  
LIU S C, HUANG Y P, XIONG B, et al. Adsorption mechanism of Pb(II) ion in pomelo peel biochar prepared at different pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2020, 66(4): 361-368.
- [34] 唐恒军, 邱彪, 司马卫平, 等. 酸改性酒糟生物炭对Cr(VI)的去除性能研究[J]. *工业水处理*, 2025, (3): 144-151.  
TANG H J, QIU B, SIMA W P, et al. Study on the removal of Cr(VI) by acid-modified distillers' grains biochar [J]. *Industrial Water Treatment*, 2025, (3): 144-151.
- [35] WANG J L, GUO X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127279.
- [36] LI Q, MA X Y, QI C S, et al. Facile preparation of novel magnetic mesoporous Fe-Mn binary oxides from Mn encapsulated carboxymethyl cellulose-Fe(III) hydrogel for antimony removal from water [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 821: 153529.
- [37] 张文轩, 陈协, 梁靖仪, 等. 生物炭吸附去除水中重金属的研究进展[J]. *水处理技术*, 2024, 50(4): 26-31.  
ZHANG W X, CHEN X, LIANG J Y, et al. Research progress in the removal of heavy metals by biochar from water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2024, 50(4): 26-31.
- [38] LEI H F, TAM N F Y, GENG X H, et al. Adsorption performance of chitosan and glutaraldehyde modified biochars for trivalent antimony in acidic wastewater [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2024, 235(8): 503.
- [39] CUI X Q, NI Q J, LIN Q, et al. Simultaneous sorption and catalytic oxidation of trivalent antimony by *Canna indica* derived biochars [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 394-402.
- [40] HARVEY O R, HERBERT B E, RHUE R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5550-5556.
- [41] 石松, 吴乾元, 李新正, 等. 天然黄铁矿吸附去除水中Sb(V): 性能与机制[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4124-4132.  
SHI S, WU Q Y, LI X Z, et al. Adsorption of Sb(V) in water by natural pyrite: Performance and mechanism [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4124-4132.
- [42] 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 X Y, LIU J J, KE Y, et al. Research progress on speciation of antimony in natural water [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(5): 1330-1346.