

MIL-53(Fe)在土壤Sb(III)污染修复中的应用研究^①

邱志浩

(上海环境保护有限公司,上海 200030)

摘要:采用溶剂热法制备了金属有机框架材料 MIL-53(Fe),并将其应用于吸附土壤中的锑(Sb)。以 MIL-53(Fe)为吸附剂,吸附水溶液中 Sb(III),探讨了溶液温度、pH 值、吸附剂用量、Sb(III)初始浓度、腐殖酸含量对吸附性能的影响,分析了吸附等温线和吸附动力学。结果表明,吸附剂用量 3%,修复 15 d 后的土壤毒性浸出试验可浸出的 Sb(III)浓度降低了 94.2%。溶液 pH 值和腐殖酸含量对吸附性能基本没有影响。对于 25 mL 浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Sb(III)溶液,加入 20 mg MIL-53(Fe)即可达到良好的吸附效果。Sb(III)初始浓度对 MIL-53(Fe)吸附 Sb(III)的影响较大,吸附平衡条件下吸附剂最大吸附容量为 102.9 mg/g。该吸附过程的吸附等温线与 Freundlich 模型拟合相匹配,吸附动力学符合伪二级动力学模型。

关键词:金属有机框架材料;锑;吸附;土壤修复;吸附剂;吸附动力学;吸附容量;吸附等温线

中图分类号: X53

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.029

文章编号: 0253-6099(2024)02-0124-07

Application of MIL-53(Fe) in Remediation of Sb(III)-Contaminated Soil

QIU Zhihao

(Shanghai Environmental Protection Co Ltd, Shanghai 200030, China)

Abstract: MIL-53(Fe), a metal-organic framework (MOF) material, prepared by using solvothermal synthesis was adopted to adsorb Sb(III) in soil. MIL-53(Fe) was used as the adsorbent to adsorb the Sb(III) in aqueous solution, and the effects of solution temperature, pH value, adsorbent dosage, initial concentration of Sb(III), and humic acid content on adsorption performance were explored. Then, the isotherms and kinetics of adsorption were also analyzed. After 15 d remediation with the adsorbent at an amount of 3%, the TCLP testing shows that the concentration of leachable Sb(III) decreases by 94.2%. However, the pH value and humic acid content of the solution have little effect on the adsorption performance. For 25 mL solution with concentration of Sb(III) at 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, addition of 20 mg MIL-53(Fe) can bring good adsorption effect. The initial concentration of Sb(III) has a significant impact on the adsorption of Sb(III) by MIL-53(Fe). At equilibrium, the maximum adsorption capacity of the adsorbent is 102.9 mg/g. The adsorption isotherm of this process fits with the Freundlich model, and its adsorption kinetics can be described using pseudo-second order model.

Key words: metal-organic framework (MOF) material; antimony; adsorption; soil remediation; adsorbent; adsorption kinetics; adsorption capacity; adsorption isotherm

锑(Sb)广泛应用于医疗和工业领域^[1-2],但也由此带来了水环境和土壤污染。因此去除 Sb 成为土壤修复领域的重要方向^[3-4]。吸附法因成本低、效率高、操作简便等优点而被广泛应用于金属离子的去除^[5-6]。金属有机框架材料(MOFs)因活性位点多、比表面积大,被用于选择性吸附金属离子^[7-8],其中,含铁 MOFs(如 MIL-53)在水环境中具有优异的稳定性,且易于制备、成本低、无毒金属源^[9],对很多金属具有强亲和力,

可用于吸附去除土壤中的 Sb(III)。本文合成了含铁 MOFs 材料 MIL-53(Fe)并将其用于选择性吸附土壤中 Sb(III),旨在探讨 MIL-53(Fe)对 Sb(III)的吸附去除性能和机理,开发具有强捕获性能的 Sb(III)清除剂。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

实验原料包括对苯二甲酸(上海阿拉丁试剂有限

① 收稿日期: 2023-10-25

作者简介: 邱志浩(1991—),男,江苏启东人,硕士研究生,工程师,主要研究方向为污染场地调查评估与修复。E-mail: chihochiu@163.com

公司,99%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,上海麦克林生化科技股份有限公司,99.9%)、氯化铁(上海阿拉丁试剂有限公司,≥99.9%)、酒石酸锑钾(西格玛奥德里奇(上海),>98%)。

1.2 MIL-53(Fe)的制备与表征

1.2.1 MIL-53(Fe)的制备

采用溶剂热法合成 MIL-53(Fe)。制备方法参考了文献[10],并在其基础上进行了改进,具体合成过程如下:将氯化铁、对苯二甲酸和 DMF 按物质的量比 1:1:280 加入烧杯,于 500 r/min 下搅拌 30 min 使三者充分混合均匀。将上述混合物转移到 Teflon 内衬的不锈钢反应釜中,于 150 °C 下持续反应 15 h。冷却干燥后,将得到的黄色粉末于 150 °C 下重新加热,过夜,以除净粉末孔隙内的 DMF。冷却至室温后,用去离子水洗涤 3 次,干燥后即得到目标产物 MIL-53(Fe)。

1.2.2 MIL-53(Fe)的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA3, 捷克 TESCAN)表征材料尺寸及形貌;使用 X 射线衍射(XRD, D8 ADVANCE, 德国布鲁克)确定晶体结构;采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, PerkinElmer Frontier, 美国珀金埃尔默)确认 MIL-53(Fe)结构中的有机官能团及配位键类型。

1.3 土壤修复实验

采用未受污染的自然土壤和酒石酸锑钾人工配制受 Sb(Ⅲ)污染的土壤。不含 Sb(Ⅲ)的土壤样品采自上海市浦东新区,采集地表深度 0~30 cm 的土壤。实验前,采用自来水洗涤上述土壤样品 3 次以去除悬浮胶体和水可浸出的杂质。然后,将洗涤后的土壤置于烘箱中于 30 °C 下干燥,干燥后采用 2 mm 开口的标准筛筛分样品。为了制备受 Sb(Ⅲ)污染的土壤,将 1.552 kg 土壤与含 2.124 g 酒石酸锑钾的溶液混合,添加去离子水至土壤含水率为 60%,每天早晚各搅拌 0.5 h,直至土壤慢慢自然风干。

在土壤修复实验中,称取 15 g 受 Sb(Ⅲ)污染的土壤置于 100 mL 离心管中,分别向土壤中加入 0.15 g、0.30 g 和 0.45 g MIL-53(Fe)(对应的剂量分别为 1%、2%和 3%)。然后加入去离子水调节土壤含水量至 0、10%、30%、50%。每次实验时,相同条件下做 3 个平行样。然后,将上述样品置于恒温摇床中,于转速 200 r/min、温度 25 °C 下持续振荡,分别在第 1、2、5、10 和 15 d 取土壤样品,烘干后进行毒性特征浸出程序(TCLP)实验,修复 15 d 的样品用于后续连续提取(SEP)实验,分别提取可交换态(EX)、碳酸盐结合态(CB)、铁锰氧化物结合态(OX)、有机材料结合态(OM)及残余态(RS)。

1.4 吸附及机理研究

1.4.1 水溶液中 Sb(Ⅲ)的吸附条件优化实验

取 25 mL 含 Sb(Ⅲ)水溶液(现配现用),加入 20 mg 干燥的 MIL-53(Fe)进行吸附反应,采用恒温水浴控制吸附温度,考察水溶液温度、pH 值、吸附剂用量、Sb(Ⅲ)浓度、腐殖酸浓度对吸附性能的影响。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定溶液中 Sb(Ⅲ)浓度。计算 MIL-53(Fe)对 Sb(Ⅲ)的单位吸附量 q (mg/g)和 Sb(Ⅲ)的去除率 R (%):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_0 和 C_e 分别为溶液中 Sb(Ⅲ)的初始浓度和吸附平衡浓度, $\mu\text{g/mL}$; V 为溶液体积, mL; W 为吸附剂 MIL-53(Fe)的质量, mg。

1.4.2 等温吸附实验

向 13 个 100 mL 锥形瓶里分别加入 50 mL 不同浓度(10、12.5、15、17.5、20、22.5、25、27.5、30、32.5、35、37.5、40 mg/L)的 Sb(Ⅲ)溶液,称量 20 mg MIL-53(Fe)分别加入这些锥形瓶。然后,将以上锥形瓶置于恒温摇床,在转速 200 r/min、温度 25 °C 条件下持续振荡 24 h。然后,用注射器取 3~5 mL 溶液,采用 0.22 μm 滤膜过滤后,使用 ICP-MS 测量溶液中 Sb(Ⅲ)浓度,绘制吸附等温曲线。

1.4.3 吸附动力学实验

称量 30 mg MIL-53(Fe)加入 500 mL 锥形瓶中,然后,将 300 mL 浓度为 15.0 mg/L 的 Sb(Ⅲ)溶液倒入该锥形瓶中,吸附材料用量为 0.1 g/L,反应条件与等温吸附实验一致,将上述锥形瓶置于恒温摇床,在转速 200 r/min、温度 25 °C 条件下持续振荡 24 h。在预设的时间间隔(5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、9 h、12 h)取样,用注射器取 3~5 mL 上清液,采用 0.22 μm 滤膜过滤后,使用 ICP-MS 测量溶液中 Sb(Ⅲ)浓度,绘制吸附动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 材料微观组织

MIL-53(Fe)的 SEM 形貌见图 1。MIL-53(Fe)具有较为完整的晶型,该材料整体呈现块状,材料颗粒大小不一,尺寸 1~5 μm 。

MIL-53(Fe)具有 3 种可相互转换的结构。采用 XRD 表征了 MIL-53(Fe)的晶型结构,如图 2 所示。MIL-53(Fe)的 XRD 图谱在 $2\theta=9.65^\circ$ 、 12.88° 、 17.82° 、

25.72°处出现了强度较高的衍射峰,其中在 $2\theta=12.88^\circ$ 处的衍射峰最强,该峰形与 MIL-53-lt 保持一致^[11]。上述结果表明,本文制备的 MIL-53(Fe) 为 MIL-53-lt 的单相态,孔道中存在水分子或溶剂分子,孔道处于闭合状态。

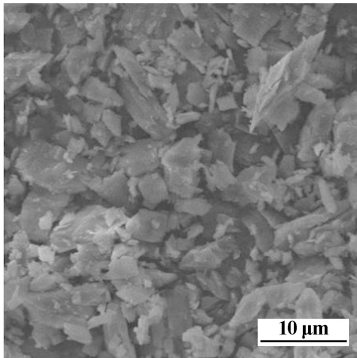


图1 MIL-53(Fe) 的 SEM 形貌

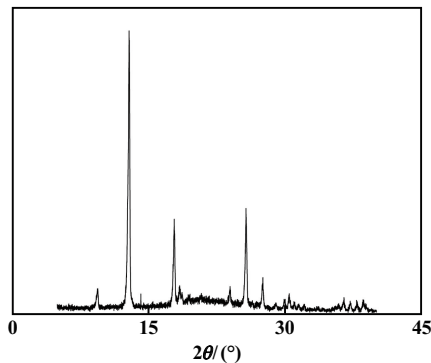


图2 MIL-53(Fe) 的 XRD 图谱

采用 FTIR 表征 MIL-53(Fe) 中的官能团,结果如图 3 所示。1 400~1 700 cm^{-1} 的吸收峰属于羧酸官能团,即 1 528.96 cm^{-1} 处的吸收峰属于配位后的羧基。与对苯二甲酸在 1 693 cm^{-1} 处属于自由羧基的吸收峰^[12]相比,MIL-53(Fe) 在 1 693 cm^{-1} 处无明显吸收峰,表明 MIL-53(Fe) 中无游离羧基。此外,MIL-53(Fe) 在 537.01 cm^{-1} 处存在吸收峰,说明样品中对苯二甲酸的

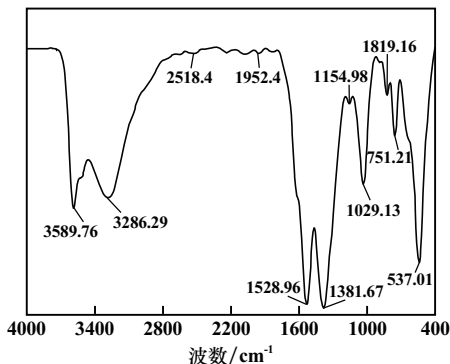


图3 MIL-53(Fe) 的 FTIR 图谱

羧酸基团和 Fe(III) 之间形成了 Fe—O 键。上述结果表明,MIL-53(Fe) 中对苯二甲酸与 Fe^{3+} 形成配位 Fe—O 键,样品中无游离的羧基和对苯二甲酸,制备的样品具有较高的纯度^[13]。

2.2 土壤中 Sb(III) 的 TCLP 实验

对土壤重金属的毒性浸出情况进行评价时,TCLP 实验是应用比较广泛的一种手段,可用于分析土壤修复效果。本文对 MIL-53(Fe) 吸附后土壤中 Sb(III) 的 TCLP 浸出进行了分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看到,随着 MIL-53(Fe) 用量(1%~3%) 和修复时间(1~15 d) 增加,通过 TCLP 从土壤中浸出的 Sb(III) 量减少,表明 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 固定的效率高。吸附剂用量分别为 1%、2% 和 3% 时,修复 1 d, TCLP 可浸出的 Sb(III) 浓度分别降低了 51.2%、73.6% 和 80.7%; 修复 15 d, TCLP 可浸出的 Sb(III) 浓度分别降低了 83.8%、92.6% 和 94.2%。可见,随着 MIL-53(Fe) 用量增加, Sb(III) 的 TCLP 浸出浓度在初始阶段显著下降,表明 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的去除效果较好。然而,随着时间推移, Sb(III) 浸出浓度的降幅减小,表明固化效果逐渐趋于平衡。

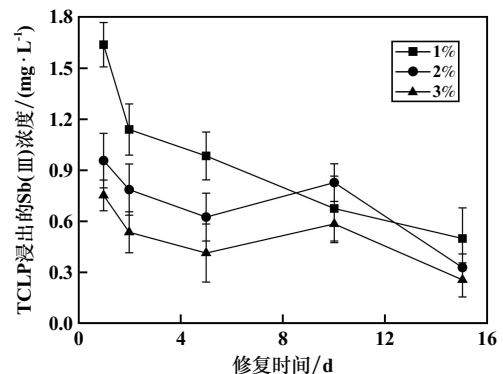


图4 MIL-53(Fe) 用量和修复时间对 TCLP 浸出 Sb(III) 的影响

修复前溶液 Sb(III) 初始浓度 3.561 mg/L,在吸附剂用量 3%、修复 15 d 后 Sb(III) 的 TCLP 浸出浓度降至 0.208 mg/L,降低了 94.2%,具有较优的修复效果。因此,在实际土壤修复应用中,可以通过减少吸附剂用量、增加修复时间等措施提高修复效果、降低修复成本。

2.3 土壤中 Sb(III) 的形态分析

土壤中 Sb(III) 的风险不仅受 Sb(III) 浓度影响,与其生物有效性也密切相关,而 Sb(III) 的生物有效性与其存在形态有直接关系。SEP 实验主要用于研究土壤组分之间的金属形态分布,可以提供金属在土壤中的生物有效性和流动性指示。Sb(III) 各赋存形态相对可用性强度由强到弱的顺序为:EX>CB>OX>OM>

RS^[14]。

采用不同 MIL-53(Fe) 用量对污染土壤进行修复, 修复时间 15 d, 比较分析了修复前后土壤中各赋存形态锑的提取情况, 结果如图 5 所示。MIL-53(Fe) 用量分别为 0(未添加)、1%、2% 和 3% 时, RS 锑分别占总锑的 8.9%、18.2%、21.9% 和 32.4%, EX 锑与 CB 锑之和分别占总锑的 34.6%、38.7%、24.3% 和 22.9%。上述结果表明, 随着 MIL-53(Fe) 用量增加, Sb 的形态从更容易生物利用的形态(EX 和 CB) 向生物利用度较低的形态(RS) 转变, 锑的可生物利用性减弱, 表明土壤中 Sb(III) 的流动性和环境风险得到了控制, 起到了环境修复的作用。

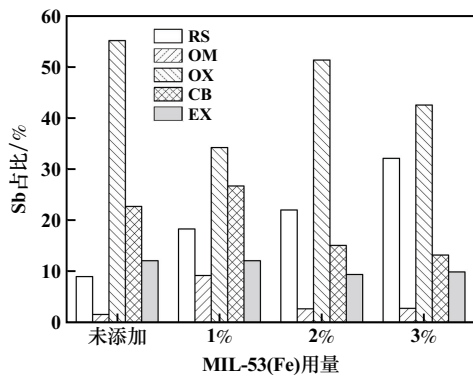


图 5 MIL-53(Fe) 用量对土壤中 Sb(III) 赋存形态的影响

2.4 修复前后土壤 pH 值

对 1% MIL-53(Fe) 修复 Sb(III) 污染土壤前后土壤 pH 值进行了分析, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, MIL-53(Fe) 修复后土壤 pH 值小幅降低: 修复前土壤 pH 值为 8.89, 修复后土壤 pH 值降至 7.95, 其对土壤的影响可忽略不计, 采用 MIL-53(Fe) 修复 Sb(III) 污染土壤能保持土壤的原始生态。

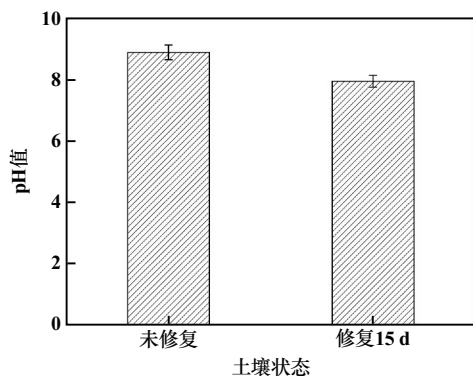


图 6 1% MIL-53(Fe) 修复土壤 pH 值变化

2.5 水溶液中 Sb(III) 的吸附条件优化

2.5.1 溶液温度

温度会影响 MOF 的活性位点、稳定性等物化性

质, 同时也会影响纳米材料在溶液中的分散性。溶液体积 25 mL、pH 值 8.0、MIL-53(Fe) 用量 20 mg、Sb(III) 初始浓度 10 μg/mL、振荡吸附 2 h, 考察了溶液温度对 MIL-53(Fe) 吸附 Sb(III) 的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看到, 实验温度范围内, 随着温度升高, Sb(III) 吸附率呈先增大后减小的趋势, 35 °C 时 Sb(III) 吸附率达到最大值, 为 96.8%。较优的溶液温度为 35 °C。

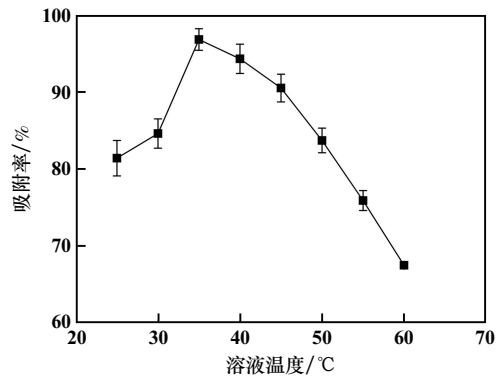


图 7 溶液温度对 Sb(III) 吸附率的影响

2.5.2 溶液 pH 值

溶液 pH 值会影响金属离子的赋存状态, 并影响吸附剂与金属离子之间的相互作用力。溶液温度 35 °C, 其他条件不变, 考察了溶液 pH 值对吸附效果的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看到, 溶液 pH 值对 Sb(III) 吸附率的影响较小。pH 值 13 时 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附率为 87.5%, 其他 pH 值条件下 Sb(III) 吸附率均在 90% 以上, pH 值为中性和弱碱性时吸附率较高。上述结果表明, 不同 pH 值下 MIL-53(Fe) 吸附 Sb(III) 的性能相对稳定, 吸附反应对 pH 值的依赖性主要通过静电相互作用解释^[15]。通常情况下, 在 pH=2~10 的溶液中 Sb(III) 主要以不带电的 Sb(OH)₃ 分子形式存在^[16-17], 因此 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附不受静电作用影响。

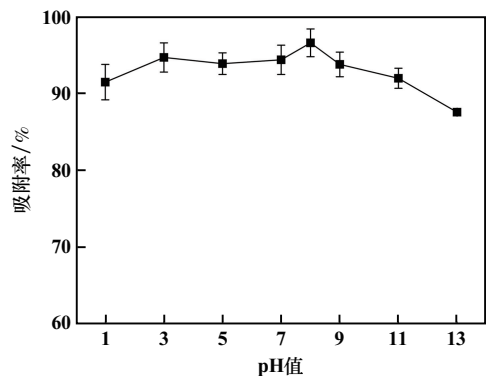


图 8 溶液 pH 值对 Sb(III) 吸附率的影响

2.5.3 吸附剂用量

溶液 pH 值 8.0,其他条件不变,考察了 MIL-53(Fe) 用量对 Sb(III) 去除率的影响,结果如图 9 所示。从图 9 可以看到,吸附剂用量为 2.5 mg 时,去除率仅 56.4%,难以达到去除要求。随着 MIL-53(Fe) 用量增大,溶液中的 MIL-53(Fe) 能为 Sb(III) 提供更多活性位点,Sb(III) 去除率逐渐增大。吸附剂用量 20 mg 时,吸附率达 96.8%,趋于饱和。继续增大吸附剂用量,Sb(III) 去除率小幅增大。综上,从吸附效率和成本两个方面考虑,在初始浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Sb(III) 溶液加入 20 mg MIL-53(Fe) 即可达到较好的吸附效果。

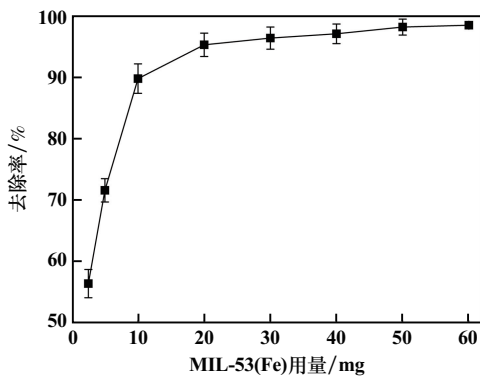


图 9 MIL-53(Fe) 用量对 Sb(III) 去除率的影响

2.5.4 Sb(III) 初始浓度

MIL-53(Fe) 用量 20 mg,其他条件不变,考察了不同 Sb(III) 初始浓度下 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 吸附量的影响,结果如图 10 所示。从图 10 可以看到,Sb(III) 初始浓度 0~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附量随着 Sb(III) 初始浓度增加显著增大。Sb(III) 初始浓度大于 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 后,MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附量不再随着 Sb(III) 初始浓度增加而增大,表明 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附已达到饱和,吸附剂的最大吸附容量为 102.9 mg/g 。这是因为随着 MIL-53(Fe) 吸附越来越多 Sb(III),其表面的活性位点逐渐被 Sb(III)

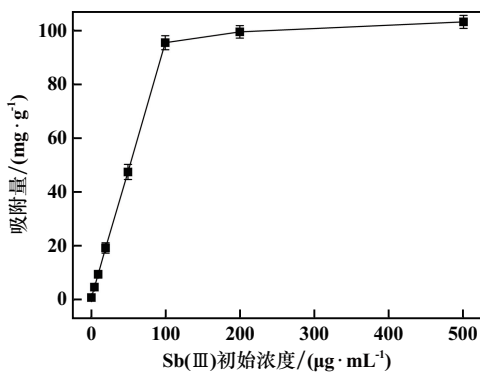


图 10 Sb(III) 初始浓度对吸附量的影响

占据,没有多余的活性位点可与 Sb(III) 进一步相互作用。

2.5.5 腐殖酸含量

土壤中含有大量腐殖酸,若将 MIL-53(Fe) 吸附处理技术应用到修复 Sb(III) 污染的土壤中,需考察土壤中腐殖酸对处理技术的影响。溶液体积 25 mL、pH 值 8.0、Sb(III) 初始浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、振荡吸附 2 h,考察了不同腐殖酸浓度下 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 吸附量的影响,结果如图 11 所示。随着腐殖酸浓度从 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 增至 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,吸附量从 9.62 mg/g 降至 8.96 mg/g ,吸附量仅降低了 0.66 mg/g 。表明腐殖酸没有占据 MIL-53(Fe) 的活性位点,对 Sb(III) 吸附量的影响小。

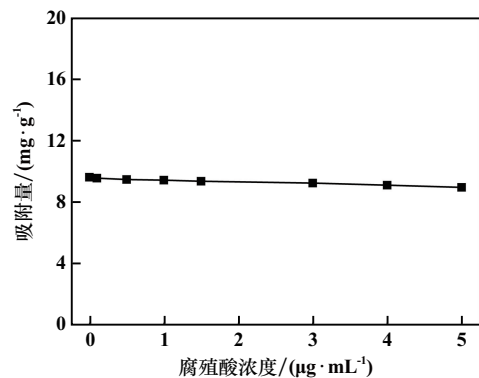


图 11 腐殖酸浓度对 Sb(III) 吸附量的影响

2.6 实验条件优化

根据上述 MIL-53(Fe) 材料对水溶液中 Sb(III) 的吸附实验确定了适宜的实验条件为:溶液体积 25 mL、吸附温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附剂用量 20 mg,此时吸附剂的最大吸附容量为 102.9 mg/g 。溶液 pH 值和腐殖酸含量对 Sb(III) 吸附量的影响较小,便于实验和实际应用,确定溶液 pH 值 8.0、腐殖酸含量 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在吸附温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附剂用量 20 mg、Sb(III) 初始浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、溶液 pH 值 8.0、腐殖酸含量 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 条件下进行了 Sb(III) 吸附实验,振荡吸附 2 h 时 Sb(III) 去除率达 97.3%。

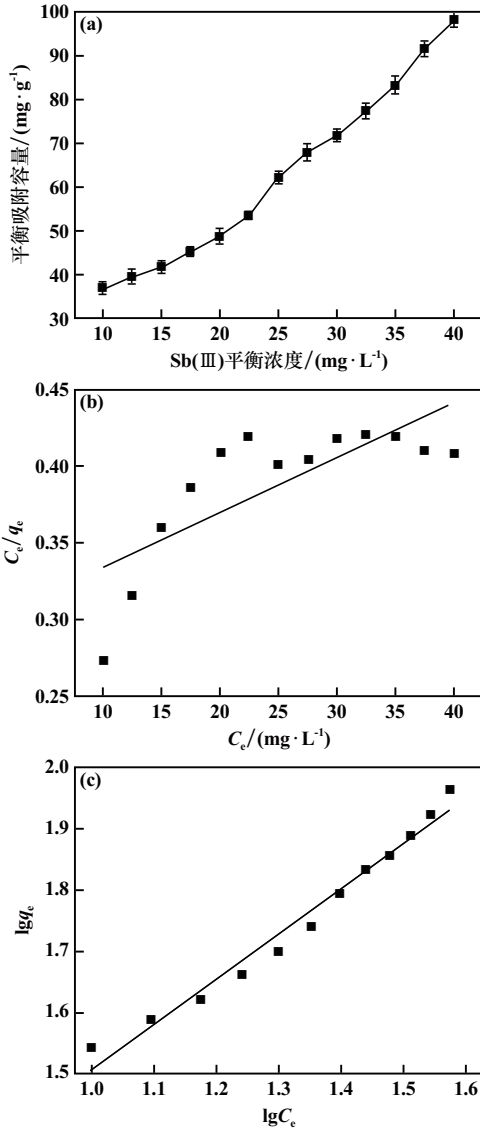
2.7 吸附等温线

MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附等温线如图 12(a) 所示。采用典型的 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合,拟合结果如图 12(b)(c) 所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

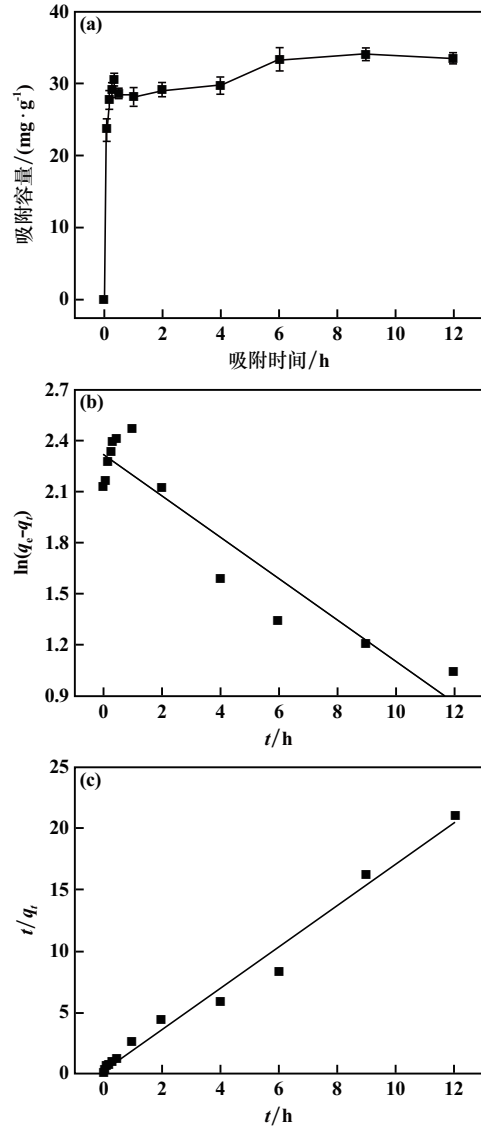
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中 q_e 为平衡吸附容量, mg/g ; C_e 为溶液中 Sb(III) 的平衡浓度, mg/L ; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 常数和 Freundlich 常数; $1/n$ 为吸附强度。



(a) Sb(III) 吸附等温线; (b) Langmuir 等温线拟合;
(c) Freundlich 等温线拟合

图 12 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附等温线及拟合曲线



(a) 吸附动力学数据; (b) 伪一级动力学模型拟合;
(c) 伪二级动力学模型拟合

图 13 MIL-53(Fe) 的吸附动力学数据及拟合曲线

相较于 Langmuir 模型 ($R^2=0.58$), Freundlich 模型 ($R^2=0.98$) 更适用于描述该吸附过程。结果表明, Sb(III) 在 MIL-53(Fe) 上的吸附是单层且不均匀的^[18]。

2.8 吸附动力学

吸附速率是衡量 MIL-53(Fe) 吸附 Sb(III) 性能的重要指标, 对其吸附动力学进行分析, 结果如图 13(a) 所示。MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附主要发生在前 20 min 内, 这是因为在反应初期吸附剂为 Sb(III) 提供了很多吸附位点, 随着吸附过程的进行, 吸附剂上的吸附位点逐渐被 Sb(III) 占据, 导致活性位点减少, 吸附速率逐渐趋于平稳。为了描述 MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附动力学过程, 使用伪一级和伪二级模型拟合动态吸附数据, 拟合结果如图 13(b)(c) 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中 q_t 为 t 时刻的 Sb(III) 吸附容量, mg/g; k_1 和 k_2 分别为伪一级和伪二级动力学模型的平衡速率常数。

伪二级动力学模型拟合 ($R^2=0.99$) 较伪一级动力学模型拟合 ($R^2=0.89$) 更能准确描述该吸附过程。MIL-53(Fe) 对 Sb(III) 的吸附容量为 33.5 mg/g。可以看出, MIL-53(Fe) 在低浓度 Sb(III) (小于 100 mg/L) 环境中具有良好的吸附能力, 可适应的 pH 值范围广。

3 结 论

1) MIL-53(Fe) 用量 3%, 15 d 后 TCLP 可浸出的

Sb(Ⅲ)浓度降低了94.2%。随着MIL-53(Fe)用量增加,锑从更容易被生物利用的形态向生物利用度较低的形态转变。MIL-53(Fe)对土壤Sb(Ⅲ)污染具有良好的修复效果。

2) 溶液pH值和腐殖酸含量对MIL-53(Fe)吸附Sb(Ⅲ)的性能基本没有影响。对于25 mL 10 μg/mL Sb(Ⅲ)溶液,20 mg MIL-53(Fe)即可达到Sb(Ⅲ)去除要求,吸附剂用量小。此外,Sb(Ⅲ)初始浓度对MIL-53(Fe)吸附Sb(Ⅲ)的容量影响较大,吸附平衡条件下吸附剂最大吸附容量为102.9 mg/g。在适宜的条件下,2 h内Sb(Ⅲ)去除率达97.3%。

3) MIL-53(Fe)吸附Sb(Ⅲ)过程的吸附等温线更符合Freundlich模型拟合,吸附动力学符合伪二级动力学模型。

参考文献:

- [1] HE M, WANG X, WU F, et al. Antimony pollution in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012,421:41-50.
- [2] 苏晓彤. 锑对赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*)的生态毒性效应研究[D]. 广州:广州大学, 2023.
- [3] Nishad P A, Bhaskarapillai A. Antimony, a pollutant of emerging concern; A review on industrial sources and remediation technologies[J]. *Chemosphere*, 2021,277:130252.
- [4] Bolan N, Kumar M, Singh E, et al. Antimony contamination and its risk management in complex environmental settings: a review[J]. *Environment International*, 2022,158:106908.
- [5] Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021,296:126589.
- [6] 李振兴,康晓文,黄小雁. 壳聚糖基吸附剂制备及其对重金属离子的吸附性能研究[J]. *矿冶工程*, 2021,41(3):143-146.
- [7] Rani L, Kaushal J, Srivastav A L, et al. A critical review on recent developments in MOF adsorbents for the elimination of toxic heavy metals from aqueous solutions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27:44771-44796.
- [8] Ahmadijokani F, Tajahmadi S, Bahi A, et al. Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water[J]. *Chemosphere*, 2021,264:128466.
- [9] Omer A M, Abd El-Monaem E M, El-Subruiti G M, et al. Fabrication of easy separable and reusable MIL-125(Ti)/MIL-53(Fe) binary MOF/CNT/Alginate composite microbeads for tetracycline removal from water bodies[J]. *Scientific Reports*, 2021,11(1):23818.
- [10] DU J J, YUAN Y P, SUN J X, et al. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,190(1-3):945-951.
- [11] Loiseau T, Serre C, Huguénard C, et al. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration[J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2010,10(6):1373-1382.
- [12] 闫增元. MIL-53(Fe)光催化去除废水中典型核化污染物研究[D]. 北京:军事科学院, 2019.
- [13] LIANG R W, JING F F, SHEN L J, et al. MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,287:364-372.
- [14] HUANG Y, WANG M X, LI Z J, et al. In situ remediation of mercury-contaminated soil using thiol-functionalized graphene oxide/Fe-Mn composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,373:783-790.
- [15] XIE N Y, ZHANG X Y, GUO Y, et al. Hollow Mn/Co-LDH produced by in-situ etching-growth of MOF Nanoreactant for steady chemical immobilization of antimony[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021,127:197-207.
- [16] GUO Y, ZHANG X Y, XIE N Y, et al. Investigation of antimony adsorption on a zirconium-porphyrin-based metal-organic framework[J]. *Dalton Transactions*, 2021,50(39):13932-13942.
- [17] HE M C, WANG N N, LONG X J, et al. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019,75:14-39.
- [18] Sebastian A, Nangia A, Prasad M N V. Cadmium and sodium adsorption properties of magnetite nanoparticles synthesized from *Hevea brasiliensis* Muell. Arg. bark: Relevance in amelioration of metal stress in rice[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,371:261-272.

引用本文: 邱志浩. MIL-53(Fe)在土壤Sb(Ⅲ)污染修复中的应用研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(2):124-130.