

· 环境矿物学 ·

蒙脱石负载型零价铁纳米颗粒吸附水体中 Cr(VI) 污染物实验研究

樊明德, 王睿哲, 贾时雨, 杨 青, 贾子豪, 邢浩云

(内蒙古大学 生态与环境学院 蒙古高原生态学与资源利用教育部重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘 要: 零价铁纳米颗粒具有许多异于本体物质的独特性质,在废水处理方面应用潜力巨大。以蒙脱石为载体和分散剂,通过硼氢化钠液相还原法制备了零价铁纳米颗粒。采用电镜及多种谱学技术手段对所得铁纳米颗粒进行了表征。结果表明,铁纳米颗粒大致呈球形形貌,平均粒径约为 55 nm,在蒙脱石表面分散良好,具有零价铁内核-铁氧化物外壳结构,提高了纳米铁在空气氛中的稳定性。通过批次实验考察了负载型铁纳米颗粒净化 Cr(VI)的效率、过程及机理。净化效果受 pH 值影响显著,在最优 pH 值为 1.0 条件下,零价铁内核因其表面氧化膜酸溶而出露,可作为有效成分快速高效去除水体中 Cr(VI)污染物,机理为零价铁将吸附至其表面的 Cr(VI)异相还原为 Cr(III)而去除。属自发放热吸附过程,动力学行为符合准二级模型,吸附等温线可用 Langmuir 方程较好拟合。研究成果为新型纳米零价铁材料的制备及其铬污染治理提供了理论支撑。

关键词: 纳米颗粒; 铬污染; 零价铁; 蒙脱石

中图分类号: X703.1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)05-0860-09

Montmorillonite-supported zerovalent iron nanoparticles for removing Cr(VI) from aqueous solutions

FAN Ming-de, WANG Rui-zhe, JIA Shi-yu, YANG Qing, JIA Zi-hao and XING Hao-yun

(Ministry of Education Key Laboratory of Ecology and Resource Use of the Mongolian Plateau,
School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, Inner Mongolia, China)

Abstract: Due to their many novel physicochemical properties different from the bulk counterparts, zerovalent iron nanoparticles are of great potential in contaminants removal from waste water. Montmorillonite-supported zerovalent iron nanoparticles were prepared using borohydride solution reduction method. As revealed by combined spectroscopic and microscopic techniques, the resultant iron particles were nearly spherical core-shell entities (about 55 nm mean diameter) well dispersed on the montmorillonite surface, in which the shell (iron oxide) preserved the core (metallic iron) from complete oxidation in air atmosphere. Batch tests were carried out to investigate the adsorption of Cr(VI) by thus obtained composite. At the optimized solution pH of 1.0, the Cr(VI) uptake was mainly governed by the reduction of Cr(VI) to Cr(III) at the interface of metallic iron, which could be accessed by Cr(VI) owing to the dissolved oxide shell in acidic media. The kinetics of the adsorption followed the pseudo-second-order model, the adsorption data fitted well with the Langmuir equation, and the adsorption was spontaneous and exothermic in nature. These results are important for developing advanced nanomaterials based on zerovalent iron and for

收稿日期: 2018-04-08; 接受日期: 2018-07-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41202029, 41562004)

作者简介: 樊明德(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境矿物学研究, E-mail: fanmd@imu.edu.cn。

their use in remediation of Cr(VI)-contaminated water.

Key words: nanoparticle; chromium pollution; zerovalent iron; montmorillonite

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41202029, 41562004)

水体铬污染问题在全球范围内日益严重,已引起广泛关注。含铬废水主要来源于电镀、制革、油漆、印染、铬盐加工及金属处理等行业(Owlad *et al.*, 2009)。铬的毒性与其价态有关,三价铬Cr(III)为人体必需微量元素,参与多种体内生化反应;六价铬Cr(VI)为强毒性易迁移离子,对生物体有致癌致畸致突变作用(Dupont and Guillon, 2003)。美国环保署(U.S. EPA)规定饮用水中总铬含量应小于0.1 mg/L,并将其归于17种高度危险毒性物质中(Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003)。我国将Cr(VI)归为一类污染物,规定电镀企业排放废水中总铬及Cr(VI)含量分别不得超过1.0 mg/L及0.2 mg/L(Dong *et al.*, 2017b)。但是,由于涉铬行业众多、含铬废水排放量大、污染情况复杂,寻求高效低成本的水体铬污染修复方法显得非常重要和迫切。目前,常用含铬废水处理办法主要包括吸附法、反渗透法、电沉积法、离子交换法、化学沉淀法、溶剂萃取法及光催化还原法等(Yuan *et al.*, 2009)。其中,化学沉淀法在工艺方面较为完善、应用较多,但存在一些难以避免的缺陷,如设备较为昂贵、沉淀剂消耗量较大、含铬底泥产量较高、且因底泥处置可能产生二次污染问题等(Hu *et al.*, 2005)。这样,成本更低、操作更为简便的吸附处理方法近年来重新获得了关注(Lazaridis and Asouhidou, 2003)。采用吸附法去除水体中Cr(VI)污染物的关键在于开发高效吸附材料。

零价铁纳米颗粒以其高反应活性及独特物化性能被证明可有效处理Cr(VI)污染物(Ponder *et al.*, 2000; Dong *et al.*, 2017a),目前其常用制备方法为液相体系中以硼氢化物还原二价或三价铁离子。这种方法较为简单、经济、安全,但面临零价铁纳米颗粒容易团聚和氧化两大问题。团聚问题常以向体系中添加分散剂予以解决,以蒙脱石粘土矿物为无机分散剂较具优势(天然产出、价格低廉、环境友好、分散能力强)(Fan *et al.*, 2009, 2010)。该矿物具2:1型结构单元层,每个单元层由2个硅氧四面体片中间夹1个铝氧八面体片组成。主要由于八面体片中发生同晶取代作用,蒙脱石结构单元层具永久负电荷,需通过层间可交换性阳离子进行平衡(He *et*

al., 2010)。一定条件下,蒙脱石片层于悬浮液中倾向沿 c 轴方向堆垛形成颗粒,该颗粒表面荷电不均且性质各异:基面主要荷永久负电荷,端面电荷受介质pH值影响(Fan *et al.*, 2017)。介质pH值低于端面零电荷点时,端面电荷为正,反之为负。大多研究认为该零电荷点介于pH值3.5~8.0范围(Thomas *et al.*, 1999; Lagaly and Ziesmer, 2003; Song *et al.*, 2016)。氧化问题常以在铁纳米颗粒表面包覆惰性外壳予以解决,外壳构成包括聚合物、表面活性剂、贵金属与过渡金属及无定形二氧化硅和石墨等多种物质,这些方法都偏向以外来物质抑制氧化。实际上,在零价铁表面自生形成铁氧化物膜往往也可取得良好的抗氧化效果,且操作简单,已得到广泛采用(樊明德等, 2012, 2016)。深入研究性能稳定、分散良好的零价铁纳米颗粒制备方法,有助于更好地发挥其除污功能并促进相关工艺的优化。

本文以蒙脱石为载体和分散剂,通过硼氢化钠液相化学还原法制备负载型零价铁纳米颗粒(具零价铁内核-铁氧化物外壳稳定结构),探索该复合材料去除水体中Cr(VI)污染物的效率、过程及机理。研究过程中采用了电镜及多种谱学技术手段,研究成果有望为纳米零价铁材料的开发制备及其水体铬污染修复应用提供理论和实验支持。

1 实验部分

1.1 样品与试剂

所用蒙脱石(记为Mt)购自浙江三鼎科技有限公司,X射线衍射分析表明其主要物相为钠基蒙脱石、伴随微量石英杂质,阳离子交换容量为87 mmol/100 g(樊明德等, 2016)。其它试剂均为分析纯或以上(上海嘉辰化工有限公司),实验用水为蒸馏水。Cr(VI)初始溶液配制以 $K_2Cr_2O_7$ (优级纯, 120℃预干燥2 h至0.282 9 g恒重)溶于蒸馏水,定容至1 000 mL,最终浓度为100 mg/L。

1.2 吸附剂制备

在有Mt存在的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液中以 $NaBH_4$ 为还原剂制备负载型零价铁纳米颗粒吸附剂。具体步骤为:不断搅拌下于常温空气氛中分散Mt(2.0 g)

于 100 mL 蒸馏水中, 24 h 后向其中加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.4 mmol), 继续搅拌 24 h 后逐滴加入新鲜制备的 NaBH_4 溶液 100 mL (B/Fe 摩尔比值为 4:1)。反应 20 min 后加入 200 mL 丙酮, 之后离心分离, 产物以 50% (体积分数) 乙醇溶液多次离心/分散循环漂洗, 之后再用丙酮洗涤 2 次, 常温真空干燥过夜后置于保干器内保存, 记为 Mt-ZVI。出于对照目的制备了单纯铁纳米颗粒, 操作同 Mt-ZVI 制备过程, 只是没有蒙脱石参与, 产物记为 Pure-ZVI。

1.3 Cr(VI) 吸附实验

Cr(VI) 吸附实验以批次方式进行: 室温下, 在 50 mL 西林瓶中注入 25 mL 含 Cr(VI) 溶液, 再向其中加入吸附剂 (Mt-ZVI、Mt 或 Pure-ZVI 以进行对照)。实验体系中未使用缓冲溶液, 含 Cr(VI) 溶液取自相应初始溶液。反应体系 pH 值由 0.1 mol/L (或 1 mol/L) HCl 和 NaOH 溶液进行调节。动力学实验中, 将西林瓶置于振荡器中以 160 r/min 振速振荡, 保证瓶中物质充分混合, 振荡时间设为 120 min 以内。在设定时间内, 以 0.2 μm 醋酸纤维素膜过滤瓶内溶液。滤液中 Cr(VI) 浓度以二苯碳酰二肼分光光度法测定 (Liu *et al.*, 2015), 总铁浓度以火焰原子吸收光谱法测定。吸附热力学实验同上述过程相仿, 只是在选定的最优 pH 值条件下将平衡时间固定为 30 min, 且在 25 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$ 范围内改变体系温度。吸附实验结果均经空白实验校正, 空白实验中西林瓶中不加吸附剂, 其余操作相同。Cr(VI) 去除率和吸附量按下述公式计算:

$$E = 100 (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

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

式中, E 为 Cr(VI) 去除率 (%), C_0 、 C_t 分别为吸附前及 t 时间时 Cr(VI) 浓度 (mg/L), q 为 Cr(VI) 吸附量 (mg/g), V 为 Cr(VI) 溶液体积 (L), m 为 Cr(VI) 溶液中吸附剂的质量 (g)。

1.4 吸附剂重复利用

参考已有报道 (Sohn *et al.*, 2006), 吸附剂重复利用性能检验如下: 室温下向含 Cr(VI) 溶液 (25 mL, 10 mg/L) 中加入 Mt-ZVI 吸附剂 0.01 g (固定体系 pH 值为最优), 经振荡 (160 r/min 振速) 后于设定时间以 0.2 μm 醋酸纤维素膜过滤分离吸附剂。之后再以含 Cr(VI) 溶液 (25 mL, 10 mg/L) 同分离出的吸附剂 (未经洗涤) 进行吸附反应, 重复上述操作, 直至吸附效果不明显。吸附效果通过测定滤液中 Cr(VI) 浓度进行判断, 若 Cr(VI) 浓度基本不变, 说

明吸附剂吸附性能接近消失。

1.5 测试表征

体系 pH 值测定采用德国 Mettler Toledo FE20 FiveEasy pH 计; 总铁浓度测定采用美国 PE AA800 型原子吸收分光光度计; Cr(VI) 浓度测定采用 UV-2600A 型紫外可见分光光度计 (上海尤尼柯仪器有限公司); X 射线衍射分析 (XRD) 采用德国 Bruker D8 Advance 衍射仪; X 射线光电子能谱分析 (XPS) 采用美国 Thermo Scientific Escalab 250Xi 光电子能谱仪, 相应的氩离子刻蚀采用 EX06 离子枪 (1 keV 束流强度); 电镜分析采用美国 FEI Tecnai G2 F20 S-Twin 场发射透射电子显微镜 (TEM)。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石负载型零价铁纳米颗粒吸附剂

采用 TEM、XRD 及 XPS 等手段对 Mt-ZVI 进行了表征。典型 TEM 图像显示铁颗粒近似呈球状形貌, 分散于蒙脱石片层表面, 平均粒径约为 55 nm, 介于纳米尺度范围 (图 1a)。较之以链状形态聚集的单纯铁纳米颗粒 (平均粒径约为 60 nm) (图 1b), 负载型铁颗粒粒径变小, 分散程度明显提高。这大致是因为制备溶液中蒙脱石充当无机分散剂, 为铁颗粒的结晶和生长提供了非均匀环境, 降低了铁颗粒之间的碰撞合并几率 (Zhou *et al.*, 2012)。据已有研究, 制备纳米颗粒过程中类似的分散作用也发现于锂皂石、高岭石、蛭石及有机蒙皂石等多种天然或人工合成矿物材料中 (Aihara *et al.*, 1998; Papp *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2012, 2014; Akkari *et al.*, 2016)。Mt-ZVI 的 XRD 谱图中显示明显的蒙脱石特征衍射 (伴随石英杂质峰), 但未出现任何铁相关衍射峰 (图 1c), 这可能是因为铁颗粒中微晶尺寸过小, 由于 Scherrer 效应, 其衍射峰宽化弥散消失于衍射背景中, 说明难以利用 XRD 分析判定零价铁物相 (Fan *et al.*, 2009, 2010)。对零价铁物相的判定采用了对其更为敏感的 XPS 方法。Mt-ZVI 的高分辨 Fe 2p_{3/2} XPS 谱 (未刻蚀) 显示于图 1d, 其中位于 710 eV 结合能附近的 Fe 2p_{3/2} 光电子峰归属于铁氧化物 (Sun *et al.*, 2006), 但未发现零价铁光电子信号。鉴于 XPS 为表面分析技术, 对零价铁光电子信号的探测可能受其上铁氧化物包覆层的阻碍, 遂以氩离子溅射方式对 Mt-ZVI 进行了刻蚀 (120 s), 刻蚀后于 706 eV 结合能附近出现明显的 Fe 2p_{3/2} 光电

子峰(图 1d)。该峰归属于零价铁(Sun *et al.*, 2006),表明刻蚀过程中零价铁表面氧化膜被剥离,零价铁光电子得以逸出。XPS 分析揭示了制备所得负载型铁纳米颗粒具核-壳结构,内核为零价铁,外壳为铁氧化物。该外壳可有效抑制零价铁内核的深度氧化,赋予铁颗粒良好的抗氧化性能(Fan *et al.*, 2009, 2010, 2011)。

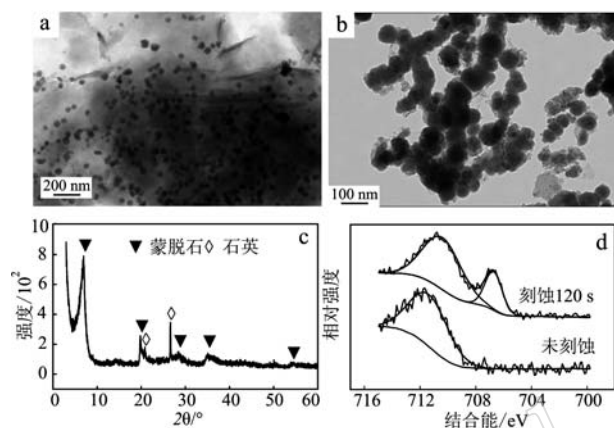


图 1 Mt-ZVI 及 Pure-ZVI 样品表征结果

Fig. 1 Characterization results of Mt-ZVI and Pure-ZVI

a—Mt-ZVI 样品的 TEM 图像; b—Pure-ZVI 样品的 TEM 图像; c—Mt-ZVI 样品的 XRD 谱图; d—Mt-ZVI 样品刻蚀前后的 Fe 2p_{3/2} XPS 谱图

a—TEM image of Mt-ZVI; b—TEM image of Pure-ZVI;

c—XRD pattern of Mt-ZVI; d—Fe 2p_{3/2} XPS spectra of Mt-ZVI before and after etching

2.2 体系 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响

为研究体系 pH 值对吸附的影响,室温下加入吸附剂(Mt-ZVI、Mt 或 Pure-ZVI,均为 0.05 g)之前,在 1.0~12.0 范围内调节溶液 pH 值,Cr(VI) 初始浓度固定为 10 mg/L,振荡 120 min(保证足够长),具体结果见图 2。体系 pH 值 1.0 时,Mt-ZVI 对 Cr(VI) 去除率最大,达 99.1% 左右;pH 值增至 2.0~4.0 时,Cr(VI) 去除率显著降低;之后在 pH 值 4.0~12.0 范围内维持于较低去除率水平。较之 Mt-ZVI, Mt 对 Cr(VI) 几乎没有去除能力,只是在 pH 值 1.0~3.0 范围内表现出很低的去除率。这是因为蒙脱石端面电荷在介质 pH 值 1.0~3.0 时为正,可静电吸附负电性 Cr(VI);但由于蒙脱石端面电荷仅占表面总电荷的约 1%(Benna *et al.*, 1999),这种吸附不明显。相反,Pure-ZVI 在整段 pH 值范围内对 Cr(VI) 均表现出较高去除率(平均约 99.3%),符合大多已

有研究结果,认为零价铁可通过化学还原作用高效去除 Cr(VI) 污染物(Ponder *et al.*, 2000; Dong *et al.*, 2017a)。对比不同吸附剂除污效率,同时考虑 Mt-ZVI 包含蒙脱石和零价铁两种成分,可以认为 Mt-ZVI 对 Cr(VI) 的去除主要依赖其中的零价铁纳米颗粒。值得注意的是,Mt-ZVI 除污体系中,pH 值 1.0 时,Cr(VI) 去除率和总铁离子(源于铁颗粒表面酸溶)浓度同时达最大(图 2),说明随铁颗粒表面氧化膜的溶解而出露的零价铁物相起主要除污作用,强酸性条件下溶解性铁的除污作用可予排除。这样,可确定 1.0 为最佳 pH 值,随后的 Mt-ZVI 吸附 Cr(VI) 实验均在此条件下进行。

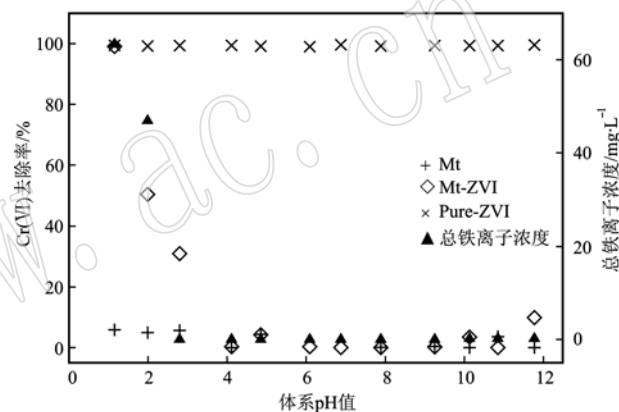


图 2 体系 pH 值对不同样品吸附 Cr(VI) 的影响及对 Mt-ZVI 吸附 Cr(VI) 体系中总铁离子浓度的影响

Fig. 2 Dependence of removal efficiencies of Cr(VI) by different samples on solution pH and the pH-dependent total iron concentration in Mt-ZVI/Cr(VI) system

2.3 Mt-ZVI 对 Cr(VI) 的吸附动力学

室温下加入吸附剂 Mt-ZVI 之前,调节溶液 pH 值为 1.0,考察了 Cr(VI) 去除率随时间的变化。图 3a 和图 3b 分别显示了吸附剂量(0.01~0.05 g)和 Cr(VI) 初始浓度(10~30 mg/L)变化条件下的吸附动力学曲线。可以看出,当 Cr(VI) 初始浓度固定时(20 mg/L),自 0.01~0.05 g 增加吸附剂量,Cr(VI) 平衡去除率从约 50.5% 提高至约 99.3%。这是因为固定 Cr(VI) 初始浓度条件下,当吸附剂投加量较少时,其提供的单位面积活性位点较少,所以去除率较低;当吸附剂投加量增加时,其提供的活性位点增多,致使去除率升高(Ponder *et al.*, 2000)。当吸附剂量固定时(0.01 g),自 10~30 mg/L 加大 Cr(VI) 初始浓度,Cr(VI) 平衡去除率从约 90.0% 降低至约 41.6%。这是因为吸附剂量固定时其可用活性位点

数量是一定的,在有限的吸附反应时间里,Cr(VI)初始浓度越高,吸附剂提供的活性位点越不足,去除率也就越低(Yuan *et al.*, 2009)。此外,不同条件下动力学曲线形状相近且吸附平衡快速完成(5 min 内),说明活性位点大多位于有效成分铁颗粒外表面,容易被 Cr(VI) 接近,从而导致快速达到吸附平衡(Yuan *et al.*, 2009, 2010)。限于实验条件各异,不同研究中吸附剂除铬速率难于直接比较,但本研究中优化 pH 值条件下 Mt-ZVI 吸附 Cr(VI) 所需平衡时间表观上接近或快于一般形式的零价铁,如铁屑(50 min 以内)(Blowes *et al.*, 1997)、单纯铁颗粒(约 10 min)(Peng *et al.*, 2017)、生物炭负载型铁颗粒(约 60 min)(Dong *et al.*, 2017a)等,也明显快于微米级磁铁矿(约 60~90 min)、泥炭(约 6 h)、火山灰(约 6 h)及活性炭(约 10~70 h)等材料(Yuan *et al.*, 2009, 2010)。

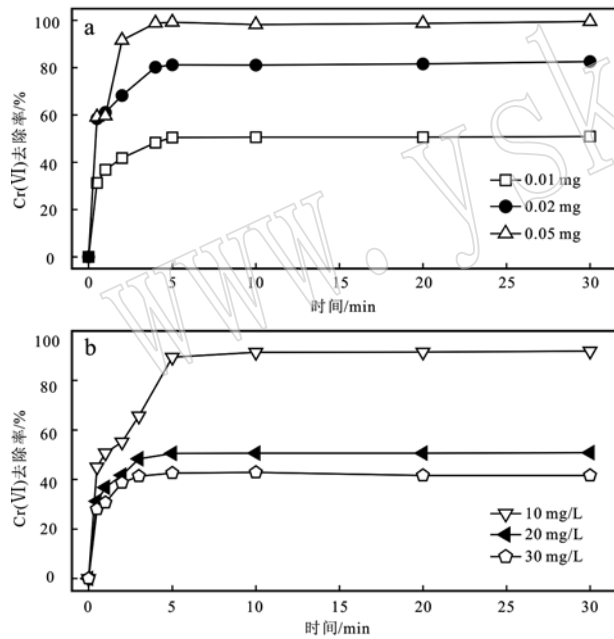


图3 吸附剂量(a)和 Cr(VI) 初始浓度(b)对 Mt-ZVI 除铬动力学过程的影响

Fig. 3 Time-dependent Cr(VI) removal efficiencies with different adsorbent dosages (a) and Cr(VI) initial concentrations (b)

采用准二级模型[线性形式示于方程(3)]对动力学过程进行了拟合,吸附半衰期由方程(4)计算:

$$t/q_t = 1/k_p q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

$$t_{1/2} = 1/k_p q_e \quad (4)$$

式中, k_p 为准二级反应速率常数[$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$], q_t 和 q_e 分别为时间 t 和达到吸附平衡时吸附剂对

Cr(VI) 的吸附量(mg/g), $t_{1/2}$ 为吸附半衰期(min)。通过 $t/q_t - t$ 线性作图可求得 q_e 和 k_p 。吸附剂量(0.01~0.05 g)和 Cr(VI) 初始浓度(10~30 mg/L)变化条件下 Mt-ZVI 吸附 Cr(VI) 对准二级模型拟合良好, R^2 均达到 0.99(表 1, 其中同时列出拟合动力学参数)。这一结果表明 Mt-ZVI 对 Cr(VI) 的吸附属于准二级反应, 速率控制过程可能为化学吸附过程, 涉及吸附剂和吸附质之间电子的共享与交换(Yuan *et al.*, 2009, 2010)。

表 1 Mt-ZVI 除铬过程拟合准二级方程动力学参数

Table 1 Pseudo-second-order kinetic model parameters for Cr(VI) adsorption by Mt-ZVI

参数	吸附剂量/ $\text{g}^{(1)}$			Cr(VI) 初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1(2)}$		
	0.01	0.02	0.05	10	20	30
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
$k_p/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	0.10	0.26	1.08	0.05	0.10	0.35
$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	26.32	19.80	9.72	22.37	26.32	31.35
$t_{1/2}/\text{min}$	0.38	0.19	0.10	0.89	0.38	0.09

注: (1) Cr(VI) 初始浓度固定为 20 mg/L ; (2) Mt-ZVI 量固定为 0.01 g。

2.4 Mt-ZVI 对 Cr(VI) 的吸附热力学

室温(298 K)下,在体系 pH 值 1.0、吸附时间 30 min 时,通过改变 Cr(VI) 初始浓度(5~40 mg/L)测定 Mt-ZVI(0.01 g)对 Cr(VI) 的吸附等温线[相应 Cr(VI) 平衡浓度 C_e 值为 0.13~23.52 mg/L],结果如图 4a 所示。可以看出,随 Cr(VI) 平衡浓度升高,相应吸附量不断增加,直至平衡浓度高于 10 mg/L 后,曲线显现平缓趋势。这是因为吸附剂量一定时,低浓度 Cr(VI) 溶液提供较少离子于吸附剂活性位点周围,导致吸附量不大;Cr(VI) 浓度升高,提供较多离子于吸附剂活性位点周围,使得吸附反应更为充分,吸附量也即随之增大(Hu *et al.*, 2005)。为进一步探究 Mt-ZVI 对 Cr(VI) 的的吸附机制,分别采用 Langmuir 和 Freundlich[线性形式分别示于方程(5)和(6)]两种模型对吸附平衡实验数据进行了拟合:

$$C_e/q_e = 1/b Q_m + 1/Q_m C_e \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_f + \log C_e/n \quad (6)$$

式中, C_e 为 Cr(VI) 平衡吸附浓度(mg/L), q_e 为 Cr(VI) 平衡吸附量(mg/g), Q_m 为 Cr(VI) 单层饱和和吸附量(mg/g), b 为与吸附热相关的 Langmuir 常数(L/mg), K_f (mg/g) 和 n 分别为与吸附容量和吸附强度相关的 Freundlich 常数。计算所得吸附参数列

于表2。结果显示,采用Langmuir模型拟合的最大吸附容量为41.32 mg/g,与实验最大值41.20 mg/g接近,且 R^2 高达0.99,说明Mt-ZVI对Cr(VI)的吸附过程更符合Langmuir单分子层吸附。相比于硅藻土(11.55 mg/g)(Dantas *et al.*, 2001)、锐钛矿(14.56 mg/g)(Weng *et al.*, 2001)、活性炭(15.47 mg/g)(Orozco *et al.*, 2007)及木屑(16.13 mg/g)(Acar and Malkoc, 2004)等材料的报道值,本研究中Mt-ZVI对Cr(VI)的理论饱和吸附量(41.32 mg/g)明显偏高,利于其在含铬废水处理领域的应用。

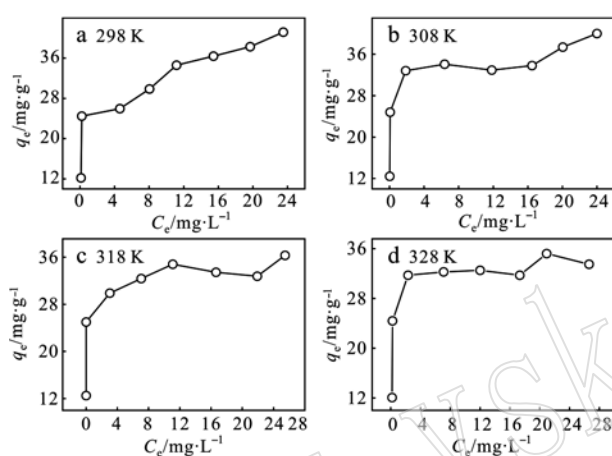


图4 不同温度下Mt-ZVI对Cr(VI)的吸附等温线

Fig. 4 Cr(VI) adsorption isotherms on Mt-ZVI at different temperatures

表2 室温下Mt-ZVI对Cr(VI)吸附等温线模型参数

Table 2 Langmuir and Freundlich model parameters for Cr(VI) adsorption by Mt-ZVI at 298 K

实验最大	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2
41.20	41.32	0.66	0.99	22.58	5.88	0.80

为判断吸附反应能否自发进行及其内在本质,对热力学参数标准 Gibbs 自由能(ΔG°)、焓变(ΔH°)和熵变(ΔS°)进行了计算,相关公式如下(Chen *et al.*, 2015):

$$K_d = q_e/C_e \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\ln K_d = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (9)$$

式中, K_d 为热力学平衡常数, q_e 、 C_e 含义同方程(5), ΔG° 为吸附过程标准 Gibbs 自由能(kJ/mol), ΔH° 为吸附过程焓变(kJ/mol), ΔS° 为吸附过程熵

变[J/(mol·K)], R 为摩尔气体常数[8.314 J/(K·mol)], T 为绝对温度(K)。实验室温吸附等温线获取过程相仿,只是在298~328 K范围内变动体系温度,不同温度下吸附等温线示于图4a~4d,热力学参数计算结果列于表3。从中可知, ΔG° 于不同温度下均为负值, $\Delta H^\circ < 0$,表明Mt-ZVI吸附Cr(VI)为自发放热过程; $\Delta S^\circ < 0$,表明吸附过程中固-液界面熵减少;这些特点意味着吸附过程中化学作用较占优势。

表3 Mt-ZVI吸附Cr(VI)热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for Cr(VI) adsorption by Mt-ZVI

T/K	$\Delta G^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
298	-1.39	-9.36	-26.50
308	-1.31		
318	-0.94		
328	-0.63		

2.5 Mt-ZVI吸附Cr(VI)的重复利用性能

零价铁除污主要依赖其表面化学腐蚀反应并伴随自身的消耗(Puls *et al.*, 1999),因此,吸附过程中其重复利用较为困难。尽管如此,鉴于重复利用对吸附剂实际应用的重要影响,检验了Mt-ZVI吸附Cr(VI)的重复利用性能(实验见1.4部分)。如图5所示,首轮吸附除污效果明显,溶液中Cr(VI)浓度于5 min内降至约1.0 mg/L,该浓度水平在随后的30 min内稳定不变。但第2轮吸附中,Mt-ZVI去除Cr(VI)效果明显变差,30 min吸附时间内Cr(VI)浓度保持于较高水平(约9.0 mg/L)。这是因为首轮吸附过程中,有效成分零价铁几乎被耗尽,导致第

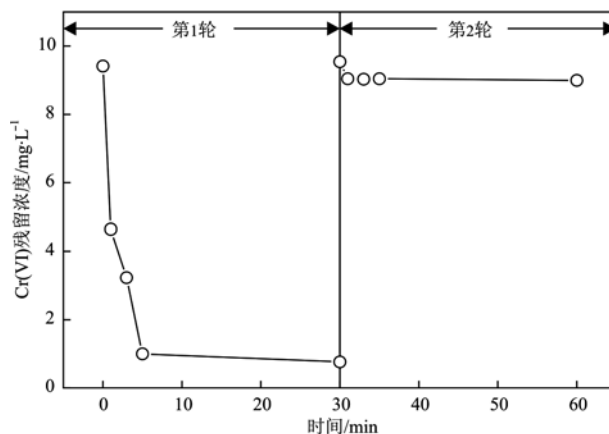


图5 Mt-ZVI吸附Cr(VI)重复利用性能

Fig. 5 Reusability cycles for Mt-ZVI towards removal of Cr(VI) from solutions

2 轮除污效果较差。虽然重复利用性能不够理想,但其快速、高效去除 Cr(VI) 污染物的能力仍可能使 Mt-ZVI 于特定领域发挥重要作用。

2.6 Mt-ZVI 吸附 Cr(VI) 机理

对吸附平衡产物(记为 Mt-ZVI-Cr)进行了 XRD、TEM 及 XPS 分析,以研究 Mt-ZVI 吸附 Cr(VI) 机理。较之吸附前 Mt-ZVI 的 XRD 衍射谱图(图 1c),Mt-ZVI-Cr 谱图中仍出现明显的蒙脱石(001)特征衍射峰(图 6a),说明吸附过程中蒙脱石层状晶体结构未受过多影响,得以保留,这是因为蒙脱石粘土矿物在短时间内抗酸蚀能力较强(Temuujin *et al.*, 2004)。吸附剂 TEM 图像中可清晰观察到被保留的蒙脱石片层,但高衬度近球状铁颗粒消失不见,代之出现的是一些颜色浅淡絮团状聚集体,对应于吸附平衡产物(图 6b)。相应于体系 pH 值影响分析(2.2 部分),XRD 及 TEM 分析进一步表明 Mt-ZVI 除铬有效成分为其中的零价铁纳米颗粒。图 6c 和图 6d 分别显示了 Mt-ZVI-Cr 的 Cr 2p 和 Fe 2p 区域高分辨 XPS 谱图。Cr 2p 谱在 577 eV 和 586 eV 结合能附近显现 2 个光电子峰,分别归属于 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 轨道,表明铬赋存形式为 Cr(III)(Peterson *et al.*, 1997),意味着 Cr(VI) 吸附至有效成分零价铁表面后通过异相氧化-还原作用被还原为 Cr(III),这和大多研究结论相符(Ponder *et al.*, 2000; Xu and Zhao, 2007; Dong *et al.*, 2017a)。Fe 2p 谱中近乎消失的铁相关光电子峰表明零价铁纳米颗粒参与了该氧化-还原作用,大概是充当还原剂而导致自身几乎耗尽,但具体机理还需深入分析[如采用基于同步

辐射光源的 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)分析技术]。

3 结论

(1) 在通常温压和未隔绝空气条件下,以蒙脱石为载体和分散剂,通过硼氢化钠化学液相还原高铁离子制备了零价铁纳米颗粒。所得铁颗粒大致呈球形貌,粒径均值约为 55 nm,在蒙脱石表面分散良好,具零价铁内核-铁氧化物外壳结构。该外壳可有效抑制零价铁内核的深度氧化,赋予铁颗粒良好的抗氧化性能。

(2) 吸附过程受体系 pH 值影响显著,最优 pH 值 1.0 条件下,所得复合材料作为吸附剂除铬的重复利用性能不够理想,但速率较快、效率较高。吸附动力学过程符合准二级模型,等温线可用 Langmuir 方程较好拟合。热力学参数值表明此吸附为自发放热过程,且在吸附过程中固-液界面熵减少,反映了较占优势的化学吸附特点。

(3) 复合材料中的零价铁物相为除铬有效成分,随其表面氧化膜的酸溶而出露起作用,可将吸附至其表面的 Cr(VI) 异相还原为 Cr(III) 而去除。

References

- Acar F N and Malkoc E. 2004. The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L[J]. *Bioresource Technology*, 94(1): 13 ~ 15.
- Aihara N, Torigoe K and Esumi K. 1998. Preparation and characterization of gold and silver nanoparticles in layered laponite suspensions [J]. *Langmuir*, 14(17): 4 945 ~ 4 949.
- Akkari M, Aranda P, Rhaïem H B, *et al.* 2016. ZnO/clay nanoarchitectures: Synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts [J]. *Applied Clay Science*, 131: 131 ~ 139.
- Álvarez-Ayuso E and García-Sánchez A. 2003. Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites[J]. *Environmental Technology*, 24(5): 615 ~ 625.
- Benna M, Kbir-Ariguib N, Magnin A, *et al.* 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(2): 442 ~ 455.
- Blowes D W, Ptacek C J and Jambor J L. 1997. In-situ remediation of Cr

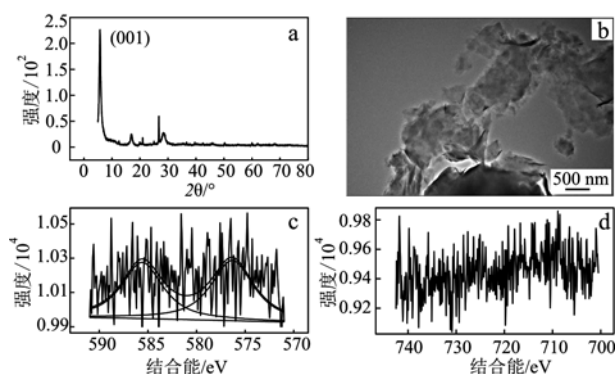


图 6 Mt-ZVI-Cr 的 XRD 谱图(a)、TEM 图像(b)、Cr 2p(c)及 Fe 2p(d) XPS 谱图

Fig. 6 XRD pattern (a), TEM image (b), Cr 2p (c) and Fe 2p (d) XPS spectra of Mt-ZVI-Cr

- (VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 31(12): 3 348 ~ 3 357.
- Chen B, Zhao X, Liu Y, *et al.* 2015. Highly stable and covalently functionalized magnetic nanoparticles by polyethyleneimine for Cr(VI) adsorption in aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 5(2): 1 398 ~ 1 405.
- Dantas T N D C, Neto A A D and Moura M C P D A. 2001. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion[J]. *Water Research*, 35(9): 2 219 ~ 2 224.
- Dong H, Deng J, Xie Y, *et al.* 2017a. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 332: 79 ~ 86.
- Dong Y, Liu J, Sui M, *et al.* 2017b. A combined microbial desalination cell and electrodialysis system for copper-containing wastewater treatment and high-salinity-water desalination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 307 ~ 315.
- Dupont L and Guillon E. 2003. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran[J]. *Environmental Science & Technology*, 37(18): 4 235 ~ 4 241.
- Fan Mingde, Guo Haozhe, Zhang Lijie, *et al.* 2016. Controllable synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles directed by interfacial interactions of montmorillonite and polyvinylpyrrolidone[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 35(11): 3 563 ~ 3 569(in Chinese).
- Fan M, Yuan P, Bergaya F, *et al.* 2011. A critical textural evolution study of zerovalent iron/montmorillonite nanosized heterostructures under various iron loadings[J]. *Clays and Clay Minerals*, 59(5): 490 ~ 500.
- Fan M D, Yuan P, Chen T H, *et al.* 2010. Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite[J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(11): 1 092 ~ 1 099.
- Fan Mingde, Yuan Peng, He Hongping, *et al.* 2012. Review and prospect of zerovalent iron nanoparticles synthesized by chemical solution reduction process[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 31(7): 1 542 ~ 1 548(in Chinese).
- Fan M, Yuan P, Zhu J, *et al.* 2009. Core-shell structured iron nanoparticles well dispersed on montmorillonite[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(20): 3 515 ~ 3 519.
- Fan M, Zhang L, Wang R, *et al.* 2017. Facile and controllable synthesis of iron nanoparticles directed by montmorillonite and polyvinylpyrrolidone[J]. *Applied Clay Science*, 144: 1 ~ 8.
- He H, Ma Y, Zhu J, *et al.* 2010. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration[J]. *Applied Clay Science*, 48(1 ~ 2): 67 ~ 72.
- Hu J, Chen G and Lo I M C. 2005. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles[J]. *Water Research*, 39(18): 4 528 ~ 4 536.
- Lagaly G and Ziesmer S. 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100: 105 ~ 128.
- Lazaridis N K and Asouhidou D D. 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite[J]. *Water Research*, 37(12): 2 875 ~ 2 882.
- Liu Y, Mou H, Chen L, *et al.* 2015. Cr(VI)-contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material: environmental factors and effectiveness[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 298: 83 ~ 90.
- Orozco A M F, Contreras E M, Bertola N C, *et al.* 2007. Hexavalent chromium removal using aerobic activated sludge batch systems added with powdered activated carbon[J]. *Water Sa*, 33(2).
- Owlad M, Aroua M K, Daud W A W, *et al.* 2009. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 200(1 ~ 4): 59 ~ 77.
- Papp S, Szél J, Oszkó A, *et al.* 2004. Synthesis of polymer-stabilized nanosized rhodium particles in the interlayer space of layered silicates[J]. *Chemistry of Materials*, 16(9): 1 674 ~ 1 685.
- Peng Z, Xiong C, Wang W, *et al.* 2017. Facile modification of nanoscale zero-valent iron with high stability for Cr(VI) remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 596: 266 ~ 273.
- Peterson M L, White A F, Brown G E, *et al.* 1997. Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr(VI): XAFS and TEM results[J]. *Environmental Science & Technology*, 31(5): 1 573 ~ 1 576.
- Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(12): 2 564 ~ 2 569.
- Puls R W, Paul C J, Powell R M. 1999. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: A field test[J]. *Applied Geochemistry*, 14(8): 989 ~ 1 000.
- Sohn K, Kang S W, Ahn S, *et al.* 2006. Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 40(17): 5 514 ~ 5 519.
- Song Y, Hagen D A, Qin S, *et al.* 2016. Edge charge neutralization of clay

- for improved oxygen gas barrier in multilayer nanobrick wall thin films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(50): 34 784 ~ 34 790.
- Sun Y P, Li X, Cao J, *et al.* 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 120 (1 ~ 3): 47 ~ 56.
- Temuujin J, Jadambaa T, Burmaa G, *et al.* 2004. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia)[J]. Ceramics International, 30(2): 251 ~ 255.
- Thomas F, Michot L J, Vantelon D, *et al.* 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites[J]. Colloids and Surfaces A, 159 (2 ~ 3): 351 ~ 358.
- Weng C H, Huang C P, Allen H E, *et al.* 2001. Cr(VI) adsorption onto hydrous concrete particles from groundwater[J]. Journal of Environmental Engineering, 127(12): 1 124 ~ 1 131.
- Wu P, Li S, Ju L, *et al.* 2012. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 219: 283 ~ 288.
- Wu P, Liu C, Huang Z, *et al.* 2014. Enhanced dechlorination performance of 2, 4-dichlorophenol by vermiculite supported iron nanoparticles doped with palladium[J]. RSC Advances, 4(49): 25 580 ~ 25 587.
- Xu Y and Zhao D. 2007. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles[J]. Water Research, 41 (10): 2 101 ~ 2 108.
- Yuan P, Fan M, Yang D, *et al.* 2009. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 166(2 ~ 3): 821 ~ 829.
- Yuan P, Liu D, Fan M, *et al.* 2010. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/un-supported magnetite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 173(1 ~ 3): 614 ~ 621.
- Zhou X, Chen Z, Yan D, *et al.* 2012. Deposition of Fe-Ni nanoparticles on polyethyleneimine-decorated graphene oxide and application in catalytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Journal of Materials Chemistry, 22(27): 13 506 ~ 13 516.

附中文参考文献

- 樊明德, 郭浩喆, 张丽杰, 等. 2016. 蒙脱石和聚乙烯吡咯烷酮界面作用对零价铁纳米颗粒制备及其性能调控的影响与机理[J]. 化工进展, 35(11): 3 563 ~ 3 569.
- 樊明德, 袁 鹏, 何宏平, 等. 2012. 化学液相还原法制备零价铁纳米颗粒研究进展及展望[J]. 化工进展, 31(7): 1 542 ~ 1 548.