

膨润土负载纳米零价铁去除废水中 Cr(VI)的动力学特性研究

宋珍霞 殷齐贺 穆晓斐

(安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

摘 要 利用液相还原法制备膨润土负载纳米零价铁(B-nZVI)并将其应用于含 Cr(VI)废水的处理,研究了 B-nZVI 投加量、反应时间和溶液初始 pH 等 3 个因素对 Cr(VI)处理效果的影响,探讨了 B-nZVI 对不同初始浓度的含 Cr(VI)废水的降解动力学规律,通过扫描电镜和 X 射线衍射仪对反应前后的 B-nZVI 进行形貌分析。结果表明:膨润土能有效提高纳米零价铁(nZVI)的分散性并阻止其氧化。三因素对 Cr(VI)去除率影响均达到显著水平($p < 0.05$),其中投加量的影响达到极显著水平($p < 0.01$);其显著性大小依次为:投加量>溶液初始 pH>反应时间。在投加量为 2.0g/L、反应 40min、溶液初始 pH=6 的最佳工艺条件下,初始浓度为 20mg/L 的含 Cr(VI)废水中 Cr(VI)去除率可达 99.15%。B-nZVI 去除 Cr(VI)的反应在不同 Cr(VI)初始浓度下均能较好地符合准一级动力学模型,且可用 L-H 动力学模型描述;B-nZVI 对 Cr(VI)去除是吸附和还原共同作用的结果,且 nZVI 对 Cr(VI)的还原作用是其去除的主要作用机制。

关键词 膨润土负载纳米零价铁,含 Cr(VI)废水,动力学

Reduction kinetics of Cr(VI) in wastewater by nanoscale zerovalent iron loaded on bentonite

Song Zhenxia Yin Qihe Mu Xiaofei

(College of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract Cr(VI) containing wastewater is always an environmental problem with carcinogenicity, teratogenicity and mutagenicity. Nanoscale zerovalent iron loaded on bentonite (B-nZVI) was produced by liquid-phase reduction and used for the treatment of containing Cr(VI) wastewater. The influence factor of reaction system, such as B-nZVI dosage, reaction time and initial pH for Cr(VI) removal efficiency was studied, and the degradation kinetics was investigated. The morphology of B-nZVI before and after the reaction was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD). The results indicated that bentonite could improve the dispersion of nZVI and prevented the oxidation of it. The effect of B-nZVI dosage on Cr(VI) removal rate tended to be very significant, while the effect of reaction time and initial pH were also significant. The important effect of three factors on Cr(VI) reduction can be shown in the following descending order: B-nZVI dosage> initial pH> reaction time. For Cr(VI) wastewater contained 20mg/L Cr(VI), the optimum operational conditions were set as follows: B-nZVI dosage = 2.0g/L, reaction time = 40min and initial pH = 6.0. At which, the measured average value of 3 times of Cr(VI) removal rate were 99.15%. The removal of Cr(VI) was in accord with the pseudo first order reduction kinetics model and could be described by L-H dynamic model. The removal of Cr(VI) by B-nZVI was the common effect of adsorption and reducing action while the reducing action of nZVI was the major action.

Key words nanoscale zerovalent iron loaded on bentonite, chromium containing wastewater, kinetics

矿山、冶炼、电镀、医药和油漆等企业长期排放大量含 Cr(VI)废水^[1]。水体中的铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)的形式存在, Cr(III)的毒性仅为 Cr(VI)的 1/300^[2]; Cr(VI)对生物体具有致癌、致畸和致突

变性^[3-4],属于第一类污染物。纳米零价铁(nZVI)由于其粒径小、比表面积大和还原性强等特点^[5],可通过吸附共沉淀^[6]和还原^[7]作用有效去除多种重金属,已成为高效处理含 Cr(VI)废水的研究热点。

基金项目:安徽省高等教育提升计划科学研究一般项目(TSKJ2016B15);安徽省大学生创新创业训练计划项目(AH201410363230 和 201510363207)

作者简介:宋珍霞(1981-),女,博士,讲师,主要从事固体废弃物处理与资源化利用方面的研究。

但 nZVI 因存在合成条件不易控制、易团聚、空气稳定性差等问题^[8]而制约其实际应用效果。近年来,研究者们提出将 nZVI 负载到海泡石^[9]和坡缕土^[10]等矿物材料上以解决其易团聚、空气稳定性差的问题。膨润土因其较大的比表面积、特殊的层状结构以及较强的离子交换能力,而成为备受关注的 nZVI 负载材料。

本研究以膨润土为载体,FeSO₄ 与 NaBH₄ 为原料,通过液相还原法制备膨润土负载纳米零价铁(B-nZVI),并利用扫描电镜和 X 射线衍射仪对其进行表征;考察了 B-nZVI 投加量、反应时间和溶液初始 pH 等因素对 Cr(VI) 去除效果的影响,并对 B-nZVI 降解不同初始浓度 Cr(VI) 的反应动力学进行探讨;以期通过明确材料去除 Cr(VI) 的途径,为最大限度发挥材料去污能力提供理论指导。

1 实验部分

1.1 材料

膨润土原土,河北石家庄灵寿县,原钠基膨润土在 80℃ 烘箱中烘干至恒重后,过 200 目筛后备用;所有化学试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 B-nZVI 的制备

将 2g 膨润土加入 300mL 1mol/L NaBH₄ 溶液中充分混合。称取 13.97g FeSO₄·7H₂O 加入 150mL 无水乙醇和 50mL 超纯水的混合液中,配成 Fe²⁺ 溶液。将 Fe²⁺ 溶液缓慢加入膨润土和 NaBH₄ 的混合液后放入 25℃ 恒温振荡器中振荡(转速为 125r/min)30min 后抽滤。分离出来的材料用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次后,在 65℃ 真空干燥箱中烘干备用。

1.3 模拟含铬废水的配制

溶解 2.829g 重铬酸钾(优级纯,110℃ 干燥 2h)并定溶于 1000mL 容量瓶,此溶液 Cr(VI) 浓度为 1000mg/L。在此基础上稀释成所需浓度的模拟含 Cr(VI) 废水。

1.4 B-nZVI 处理含 Cr(VI) 废水实验

取设定用量的 B-nZVI 加入盛有 100mL、一定浓度的模拟含 Cr(VI) 废水的 250mL 锥形瓶中,然后用 0.1mol/L NaOH 或将 HCl 调节溶液 pH 到设定值后,将锥形瓶放入设定温度的恒温振荡器(150r/min)上震荡至设定的时间,抽滤(滤纸孔径 0.45μm)分离,取滤液测定 Cr(VI) 的浓度,根据式

(1) 计算 Cr(VI) 去除率(η):

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,C₀ 和 C_e 分别为反应前后滤液的 Cr(VI) 浓度,mg/L。

1.5 测试与表征

Cr(VI) 用原子吸收分光光度计(AAS-6100 型,日本岛津)检测;利用扫描电镜(SEM,TM 3000 型,日本日立公司)在 15kV 下观察反应前后 B-nZVI 的形貌;利用 X 射线粉末衍射仪(XRD,D8X 型,德国布鲁克公司)在 40kV 和 40mA 条件下测定反应前后 B-nZVI 的物相。

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI) 去除效果的影响因素分析

2.1.1 B-nZVI 投加量的影响

在 100mL 20mg/L 模拟含 Cr(VI) 废水中,调节溶液 pH = 2,反应时间为 150min,振荡温度为 25℃,考察 B-nZVI 投加量对 Cr(VI) 去除效率的影响,结果见图 1。由图可知,B-nZVI 投加量从 0.25g/L 增至 1g/L,Cr(VI) 去除率从 67.48% 增加至 96.98%,增幅明显。这主要是因为随着 B-nZVI 投加量的增多,反应的活性点位增加;此外,膨润土具有很强的吸附能力,增大了 nZVI 和 Cr(VI) 的接触面积。由于一定体积一定初始浓度的含 Cr(VI) 废水中的 Cr(VI) 含量是一定的,继续增加 B-nZVI 投加量,其对 Cr(VI) 去除效率的提高意义不大。综合考虑去除效率和成本问题,B-nZVI 的投加量控制在 1g/L 比较合适。

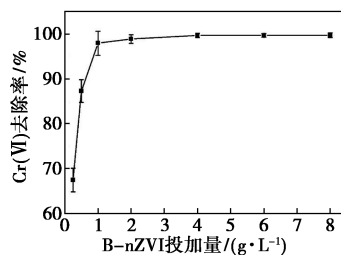


图 1 B-nZVI 投加量对 Cr(VI) 去除率的影响

2.1.2 Cr(VI) 初始浓度及反应时间的影响

在 B-nZVI 投加量为 1g/L,溶液 pH = 2,振荡温度为 25℃,模拟含 Cr(VI) 废水体积为 100mL 的条件下,考察 Cr(VI) 初始浓度和反应时间对其去除率的影响,结果见图 2。由图可知,B-nZVI 对 Cr(VI) 去除的平衡时间和去除率随着 Cr(VI) 初始浓度的增加分别增加和降低。当 Cr(VI) 初始浓度

为 20mg/L 时,B-nZVI 能在短时间内快速反应并将其完全去除,在 45min 时即达到平衡,去除率达到 97.94%;当 Cr(VI)初始浓度分别增加至 40、80 和 100mg/L 时,对应的平衡时间分别延长至 60、90 和 90min,对应的去除率分别为 85.01%、66.29% 和 53.04%。

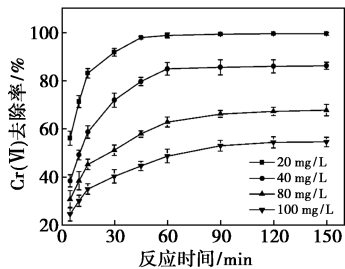


图 2 Cr(VI)初始浓度和反应时间对 Cr(VI)去除率的影响

Ponder 等^[11-12]一致认为 nZVI 去除 Cr(VI)是还原和吸附共沉淀的过程,且氧化还原作用是 nZVI 去除 Cr(VI)的主要途径^[13]。由于 B-nZVI 具有较大的比表面积,在反应初期其对 Cr(VI)的降解以吸附作用为主。随着时间的推移,发生还原反应;同时,在增强 B-nZVI 还原 Cr(VI)作用的同时,会加剧废水中 H⁺ 与 B-nZVI 的反应,使得 B-nZVI 表面受到腐蚀,产生大量的 Fe(II)和 Fe(III),加速具有絮凝吸附性的 Fe(OH)_x (x=2,3)的形成^[14],促进 Cr(VI)的去除。当 Cr(VI)初始浓度较高时,B-nZVI 能快速与 Cr(VI)接触并发生还原反应,而生成 Cr_xFe_(1-x)OOH 和 Cr_xFe_(1-x)(OH)₃^[15],造成溶液 pH 升高,抑制了还原反应的继续进行,从而延长了反应平衡时间,导致去除率降低。Lu 等^[16]用碳纳米管负载 nZVI 处理相同浓度的含 Cr(VI)废水,其去除率也可以达到 98%,但平衡时间需要 120min。可见,B-nZVI 可以在一定程度上缩短反应时间。

2.1.3 初始 pH 的影响

在 100mL 20mg/L 模拟含 Cr(VI)废水中,控制 B-nZVI 用量为 1g/L,反应时间为 150min,振荡温度为 25℃,考察溶液初始 pH 对 Cr(VI)去除率的影响,结果见图 3。

由图可知,Cr(VI)的平衡浓度随溶液初始 pH 的增大而增大。当 pH=2 时,Cr(VI)平衡浓度为 0.28mg/L,去除率达 98.62%;pH=2~6 时,Cr(VI)的平衡浓度随 pH 增加其增幅相对较小;至 pH=7 时,Cr(VI)的平衡浓度增加至 6.20mg/L,对应的去除率下降为 68.09%;pH=8~10 时,Cr(VI)的平衡浓度变幅不大,维持在 8.11~8.74mg/L,对

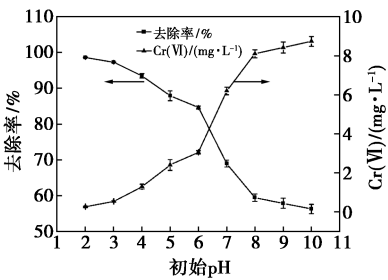


图 3 初始 pH 对 B-nZVI 去除 Cr(VI)的影响

应的去除率为 59.47~56.29%。这主要是因为酸性条件下,H⁺ 浓度增加将有利于 Cr(VI)还原反应的发生。同时,酸性环境也起到抑制还原反应产物在 B-nZVI 表面沉积的作用,有利于 B-nZVI 与 Cr(VI)充分接触,从而促进反应向生成物方向的顺利进行。随着溶液 pH 增大至溶液呈碱性,Fe²⁺ 与 OH⁻ 结合形成的 [Fe(OH)]⁺、[Fe(OH)]⁻ 及 [Fe(OH)]²⁻ 等离子将吸附溶液中的 Cr(VI)^[17],造成 B-nZVI 表面活性反应位点减少,进而导致去除率降低。考虑到污水综合排放标准中的 pH 限值为 6~9;同时,pH=6 时可以获得相对较高的 Cr(VI)去除率,因此将后续优化实验的初始 pH 中心值设为 6。

2.1.4 正交试验

固定 Cr(VI)初始浓度为 20mg/L,溶液体积为 100mL,振荡温度为 25℃,按照 L₉(3⁴)的正交试验设计,考察上述三因素对 Cr(VI)去除效果的显著性差异。正交试验设计结果及方差分析结果分别见表 1 和表 2。

表 1 正交试验结果分析表

试验号	A 投加量/ (mg·L ⁻¹)	B 反应时间/ min	C 溶液初始 pH	D (空列)	去除率/ %
T1	1.0	20	5		62.52
T2	1.0	40	6		68.90
T3	1.0	60	7		63.47
T4	2.0	20	6		87.09
T5	2.0	40	7		88.74
T6	2.0	60	5		98.62
T7	4.0	20	7		80.64
T8	4.0	40	5		99.01
T9	4.0	60	6		93.05
K ₁	194.90	230.25	260.15	244.31	
K ₂	274.45	256.65	249.04	248.17	
K ₃	272.69	255.14	232.86	249.57	
R ₁	79.55	26.40	27.29	5.26	
最优方案	A2	B2	C1		

表 2 方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	1375.92	2	687.96	278.34	* *
B	146.53	2	73.26	29.64	*
C	125.54	2	62.77	25.40	*
误差	4.94	2	2.47		
总合	1652.93	8			

由表 1 中各因素的极差(R)可知,对 B-nZVI 去除 Cr(VI)的影响大小顺序为:投加量>溶液初始 pH>反应时间。由表 2 的方差分析结果可知,投加量、反应时间和溶液初始 pH 对 Cr(VI)去除均有显著影响($p < 0.05$),其中投加量的影响达到极显著水平($p < 0.01$);对 Cr(VI)去除率影响显著性大小顺序为:投加量>溶液初始 pH>反应时间。方差分析与极差分析结果基本吻合。根据极差分析及方差分析确定 B-nZVI 去除 Cr(VI)的最优操作条件分别为: A₂B₂C₁ 即 B-nZVI 投加量为 2.0g/L,反应 40min,溶液初始 pH=6。在上述最佳工艺条件下,3 次验证试验的 Cr(VI)去除率的平均值为 99.15%。

2.2 反应动力学

Fe⁰ 对 Cr(VI)的吸附还原去除可以用拟一级反应动力学模型来拟合。B-nZVI 对 Cr(VI)吸附还原去除速率与溶液中的 Cr(VI)的质量浓度成正比,见式(2)。

$$\frac{dC}{dt} = k_{\text{obs}} C \quad (2)$$

对式(2)积分得式(3):

$$C_t = C_0 \exp(-k_{\text{obs}} t) \quad (3)$$

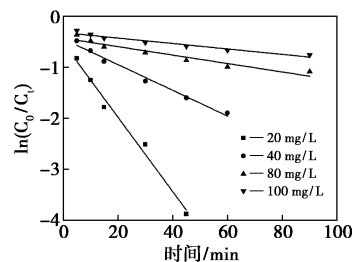
式中,C 为污染物的浓度,mg/L;C_t 为污染物在 t 时刻的浓度,mg/L;C₀ 为污染物的初始浓度,mg/L;k_{obs} 为表观反应速率常数,min⁻¹;t 为时间,min。

膨润土的存在增强了 nZVI 对 Cr(VI)的吸附性,而 nZVI 具有较强的还原性,因此进行 Langmuir-Hinshelwood(L-H)模型拟合。L-H 模型是一种拟合表面反应机理的模型,方程可以表示为式(4)^[18]:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_1 k_2} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{k_1} \quad (4)$$

式中,C_t 为污染物的浓度,mg/L;r₀ 是 20min 内平均反应速率,mg/(L·min);k₁ 为反应速率常数,mg/(L·min);k₂ 为吸附常数,L/mg。

将图 2 中的实验数据选定时段(反应平衡时段内)以不同 ln(C_t/C₀)对 t 作图进行拟一级反应动力学模型拟合,结果见图 4。由图可知,ln(C_t/C₀)与时间 t 之间有良好的线性关系。说明 B-nZVI 吸附还原 Cr(VI)的反应在不同初始浓度下均较好地符合拟一级动力学特征。

图 4 ln(C_t/C₀)与 t 的关系曲线图

以不同 1/C₀ 对 1/r₀ 作图进行 L-H 模型拟合,其拟合方程见式(5)。

$$\frac{1}{r_0} = 22.9826 \cdot \frac{1}{C_0} + 0.4772 \quad (5)$$

1/C₀ 与 1/r₀ 的线性关系良好(R²=0.9953),B-nZVI 对 Cr(VI)的降解过程满足 L-H 动力学模型,B-nZVI 对 Cr(VI)去除是吸附和还原共同作用的结果。由式(4)和式(5)求得反应速率常数和吸附常数分别为 k₁ = 2.0956mg/(L·min),k₂ = 0.02076L/mg。可见,B-nZVI 对 Cr(VI)的还原反应速率常数较大,而其对 Cr(VI)的吸附常数很小,表明 B-nZVI 对 Cr(VI)的降解主要作用机制是 nZVI 对 Cr(VI)的还原作用。

2.3 SEM 和 XRD 分析

图 5 为 B-nZVI 处理含 Cr(VI)废水前后的 SEM 图。由图 5(a)可知,片状物质为膨润土,分散其中的近似球状颗粒为 nZVI 颗粒,材料中包含的 nZVI 颗粒比较均匀地分散于膨润土上,说明膨润土作为 nZVI 的载体能有效地阻止纳米 nZVI 的团聚。由图 5(b)可知,反应后的 B-nZVI 颗粒尺寸明显较反应前有所增大,这主要是由于 nZVI 和 H₂O、Cr(VI)发生表面吸附还原反应的生成物吸附在 nZVI 的表面,使得颗粒的大小和分布相对杂乱。

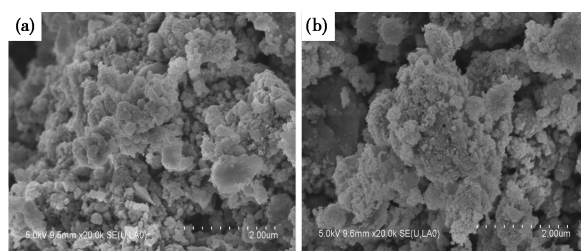


图 5 B-nZVI 处理含 Cr(VI)废水前后的 SEM 图

[(a)反应前;(b)反应后]

图6为B-nZVI处理含Cr(VI)废水前后的XRD谱图。由图6曲线(a)可知, $2\theta = 44.67^\circ$ 处出现了 α -Fe特征峰,说明膨润土上有nZVI存在,且其尖峰表明了B-nZVI的高晶态化;谱图中并没有出现较强的 Fe_3O_4 衍射峰;可见,膨润土作为nZVI的载体能有效阻止nZVI的氧化。由图6曲线(b)可知, $2\theta = 35.46^\circ$ 处出现了明显的 Fe_3O_4 衍射峰, $2\theta = 26.98^\circ$ 和 61.08° 处均出现了 FeOOH 的衍射峰,同时, $2\theta = 44.67^\circ$ 处的 α -Fe的吸收峰面积大大减小,说明B-nZVI吸附还原Cr(VI)的过程中, nZVI被氧化为铁的氧化物和氢氧化物。

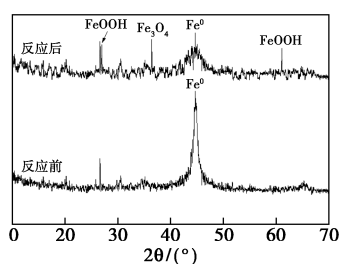


图6 B-nZVI处理含Cr(VI)废水前后的XRD谱图

3 结论

(1) B-nZVI投加量、反应时间和溶液初始pH对Cr(VI)去除均有显著影响($p < 0.05$),其中B-nZVI投加量的影响达到极显著水平($p < 0.01$)。三因素对Cr(VI)去除率影响显著性大小顺序为: B-nZVI投加量 > 溶液初始pH > 反应时间。Cr(VI)去除各因素的最佳水平组合为: B-nZVI投加量为2.0g/L,反应40min,溶液初始pH=6。在上述最佳工艺条件下,3次验证试验的Cr(VI)去除率的平均值为99.15%。

(2) B-nZVI吸附还原Cr(VI)的反应在不同初始浓度下均较好地符合准一级动力学模型和L-H动力学模型。B-nZVI对Cr(VI)去除是吸附和还原共同作用的结果,且 Fe^0 对Cr(VI)的还原作用是其主要作用机制。

(3) 实验制备的B-nZVI高晶态化且未出现严重的氧化现象,膨润土作为nZVI的载体能有效阻止纳米nZVI的氧化现象。

参考文献

[1] 奚旦立,孙裕生.环境监测(第四版)[M].北京:高等教育出版社,2010,88-90.
[2] Miretzky I P, Cirelli A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials;

a review[J]. J Hazard Mater, 2010, 180: 1-19.

- [3] Wang X F, Xing M L, Shen Y, et al. Oral administration of Cr(VI) induced oxidative stress, DNA damage and apoptotic cell death in mice[J]. Toxicology, 2006, 228: 16-23.
[4] Kemu Y S, Li Q X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2007, 54(3): 255-263.
[5] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment; a review[J]. J Hazard Mater, 2014, 267: 194-205.
[6] Dorjee P, Amarasingwardena D, Xing B S. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study[J]. Microchem J 2014, 116: 15-23.
[7] Xi Y F, Mallavarapu M, Naidu R. Reduction and adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by nano-zero-valent iron-A SEM, TEM and XPS study[J]. Mater Res Bull, 2010, 45(10): 1361-1367.
[8] Xiu Z M, Jin Z H, Li T L, et al. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(4): 1141-1146.
[9] Fu R, Yang Y, Xu Z, et al. The removal of chromium(VI) and lead(II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-nZVI)[J]. Chemosphere, 2015, 138: 726-734.
[10] Frost R L, Xi Y, He H. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption[J]. J Colloid Interf Sci, 2010, 341: 153-161.
[11] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(12): 2564-2569.
[12] Li X, Zhang W. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles-A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(19): 6939-6946.
[13] Geng B, Jin Z, Li T, et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-FeO nanoparticles[J]. Chemosphere, 2009, 75(6): 825-830.
[14] 戴树桂. 环境化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006, 197-209.
[15] Hou M F, Wan H F, Liu T L, et al. The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zero-valent iron[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 84(1-2): 170-175.
[16] Lu X S, Xu J, Jiang G M, et al. Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes[J]. Chemosphere, 2011, 85(7): 1204-1209.
[17] Luo S, Yang S G, Wang X D, et al. Reductive degradation of tetrabromobisphenol A over iron-silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation[J]. Chemosphere, 2010, 79(6): 672-678.
[18] 张耘. 有机膨润土负载纳米铁处理废水中氯代有机物[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.

收稿日期: 2017-01-13