

羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁还原 Cr(VI)

尹丽京, 李益民*, 张璐吉, 彭远飞, 应哲兰

(绍兴文理学院化学系, 绍兴 312000)

摘要: 用具有良好吸附能力的羟基铝柱撑膨润土作载体, 通过 FeSO_4 与 NaBH_4 反应制得羟基铝柱撑膨润土负载的纳米铁 (nanoscale zero-valent iron supported on Al-pillared bentonite, NZV/Al-PILC). 用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 法对 NZV/Al-PILC 进行了结构表征. 以 Cr(VI) 为目标污染物, 考察了 NZV/Al-PILC 与 Cr(VI) 反应过程中, 介质 pH、不同起始浓度的 Cr(VI) 对其去除率的影响, 并与相同铁含量的纳米铁 (nanoscale zero-valent iron, NZVI) 进行了比较. 结果表明, 在相同实验条件下, Cr(VI) 与 NZV/Al-PILC 反应 120 min 后去除率接近 100%, 不仅高于相同铁含量 NZVI 对 Cr(VI) 去除率 (63.0%), 而且也明显优于相同铁含量的 NZVI 和相同含土量的羟基铝柱撑膨润土对 Cr(VI) 去除率的加和 (75.4%).

关键词: 负载纳米铁; 羟基铝柱撑膨润土; Cr(VI); 还原; 协同作用

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1055-05

Reduction of Chromium(VI) by Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Al-Pillared Bentonite

YIN Li-jing, LI Yi-min, ZHANG Lu-ji, PENG Yuan-fei, YING Zhe-lan

(Department of Chemistry, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China)

Abstract: In the presence of Al-pillared bentonite with good sorption capacity, nanoscale zero-valent iron supported on Al-pillared bentonite (NZV/Al-PILC) was prepared with NaBH_4 and FeSO_4 aqueous solution. The structure of NZV/Al-PILC was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The effects of pH values and initial chromium(VI) concentrations on its removal rate by NZV/Al-PILC were investigated, and were compared with those of unsupported nanoscale zero-valent iron (NZVI) containing the same iron amount of NZV/Al-PILC. The results indicate that in the same experimental condition, the chromium(VI) removal by NZV/Al-PILC reached 100% after 120 min. The removal is not only much higher than that (63.0%) of the NZVI containing same iron amount, but also superior to the sum of removal (75.4%) by NZVI containing the same iron amount and the Al-pillared bentonite containing the same clay amount with NZV/Al-PILC.

Key words: supported nanoscale zero-valent iron; Al-pillared bentonite; chromium(VI); reduction; synergetic effect

铬主要来自电镀、印染、制革废水的排放. 在水中, 铬主要以 Cr(VI) 和 Cr(III) 形式存在, 两者均具有较大的毒性, 尤其是 Cr(VI), 其毒性为 Cr(III) 的 100 倍, 并且更易被人体吸收, 是一种致畸、致突变、致癌的物质^[1]. 因此有效地去除水体中 Cr(VI) 是近年来环境修复技术研究的热点之一^[2,3].

零价铁 (zero valent iron, ZVI) 具有原料廉价易得、操作简单、二次污染少、运行成本低等优点^[4], 可用于处理氯代有机物、硝基苯、偶氮染料等有机污染物^[5-7], 对 Cr(VI)、Pb(II)、As(V)、Se(VI)^[8-10] 等一些有毒无机离子的去除也能达到较为理想的结果. 因为在零价铁与污染物之间发生的是一个表面反应, 所以增加 ZVI 表面对污染物的吸附性能有助于提高其还原去除效率^[11,12], Li 等^[13] 和 Zhang 等^[14] 用阳离子表面活性剂修饰的分子筛 (surfactant-modified zeolite, SMZ) 与 ZVI 混合制成吸附性能良好的微球, 利用 SMZ 的吸附和 ZVI 还原的协同作用处理四氯

乙烯和 Cr(VI), 由于 SMZ 对污染物的吸附富集促进了零价铁与污染物之间的电子转移反应, 与无表面活性剂修饰的分子筛和 ZVI 复合体系比较, 四氯乙烯和 Cr(VI) 的还原反应速率分别提高了 3 倍和 9 倍, 然而这类微粒制作过程复杂、成本较高^[15].

柱撑膨润土具有比表面积大、微孔量高、表面活性强等特点, 用作吸附剂^[16]、催化剂^[17] 及催化剂载体^[18] 在污染物处理中已有不少报道, 但作为纳米铁的负载材料还鲜见报道. 本试验拟通过膨润土改性, 将合成得到羟基铝柱撑膨润土 (Al-PILC) 作载体, 通过 FeSO_4 与 NaBH_4 反应制得负载型的纳米铁 (NZVI/Al-PILC), 用 XRD、BET 表征手段研究了它的性能结构; 并将 NZVI/Al-PILC 作催化剂用于 Cr(VI) 的还原

收稿日期: 2008-05-07; 修订日期: 2008-07-22

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (Y506288); 绍兴市科技计划项目 (2006A32004)

作者简介: 尹丽京 (1980~), 女, 主要研究方向为环境污染物控制. E-mail: yinlijing0@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liym@zscas.edu.cn

去除,同时考察了溶解氧、介质 pH 对其去除效率的影响,并与相同铁含量的纳米铁(NZVI)对Cr(VI)的去除能力进行比较。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

钠基膨润土(Na-Bentonite)系内蒙产的钙基膨润土经NaCl溶液处理得到,其阳离子交换用量(CEC)为115 mmol/100 g。铁粉(上海化学试剂采购供应站经销)、十六烷基三甲基氯化铵(CTMAB)、硼氢化钠、重铬酸钾等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

铁粉在使用前用3% HCl 处理后用去离子水洗涤,干燥后备用。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 羟基铝柱撑膨润土的制备

将所需量的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在置于70℃水浴的烧杯中,在不断搅拌下按摩尔比 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 2.2$ 的比例用蠕动泵慢慢注入NaOH溶液,加完后将制得柱撑液在室温下放置2 d,再以 $[\text{Al}^{3+}]/\text{土} = 10 \text{ mmol/g}$ 的比例将该柱撑液通过蠕动泵注入到膨润土的浆液中进行离子交换反应,反应后在70℃烘箱中老化2 d,离心洗涤至无 Cl^- 。70℃下干燥研磨过100目筛,最后在115℃下活化2 h,由此得到的改性土被标记为A+PILC。

1.2.2 纳米铁的制备

在搅拌下,将250 mL浓度为0.432 mol/L的 NaBH_4 水溶液逐滴滴入到等体积浓度为0.216 mol/L的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,待 NaBH_4 滴完后,溶液继续被搅拌0.5 h,溶液中铁离子被还原成零价铁: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 2\text{BH}_4^- \rightarrow \text{Fe}^0 \downarrow + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2 \uparrow$ 。产物被抽滤、洗涤,最后置于真空干燥器中干燥。由此得到的产物被标记为NZVI。

1.2.3 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁的制备

将一定量的羟基铝柱撑膨润土加入到250 mL 0.216 mol/L的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,搅拌数小时,然后按上法与 NaBH_4 反应,制得羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁。产物被标记为:NZVI/A+PILC。

1.3 测定方法

样品的X射线衍射分析(XRD)是在日本理学D/MAX 2500型X射线衍射仪上进行(Cu靶、 $\text{K}\alpha$ 线);在比表面孔隙分析仪Omnisorp 100 CX上(300℃脱气,液氮277 K)测量样品的比表面积(BET)。

样品中的铁含量用原子吸收法测定(TAS-986原子吸收光谱仪,北京普析通用仪器有限公司)。

溶液中Cr(VI)浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法^[19]在最大吸收波长540 nm处进行测定。

1.4 实验方法

在一系列250 mL的碘量瓶中,将铁含量一定的还原铁粉、纳米铁、羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁以及羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁中含土量相同的羟基铝柱撑膨润土,分别放入100 mL、50 mg/L的Cr(VI)溶液中(pH=5.6,除pH试验外),在室温下以150 r/min的速度振荡,定时取样,经微孔滤膜(0.45 μm)过滤后用可见分光光度法测定Cr(VI)的含量,计算处理后的废水中Cr(VI)的去除率。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图1为合成样品NZVI、NZVI/A+PILC以及A+PILC的XRD图谱。在NZVI和NZVI/A+PILC衍射图 $2\theta = 44.8^\circ$ 处都出现了 $\alpha\text{-Fe}$ 特征峰。根据Scherrer公式 $L = R\lambda/\beta\cos\theta$ (式中 R 为0.89, λ 为0.1542 nm),计算得到纳米铁粒子的平均粒度约为10 nm,而在羟基铝柱撑膨润土上负载得到的纳米铁粒子的平均粒度更小,约为5 nm。

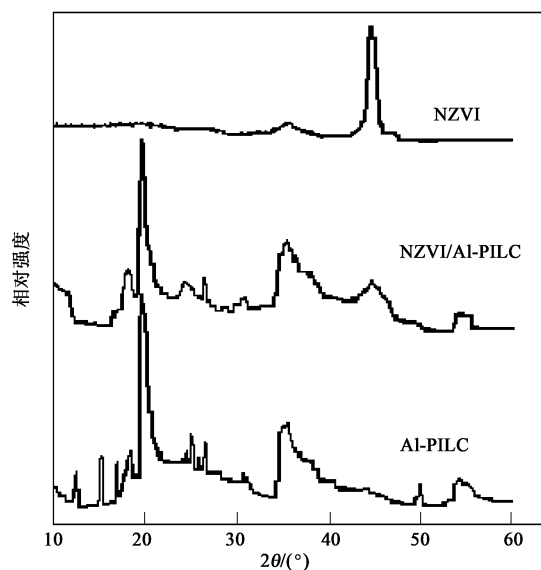


图1 样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples

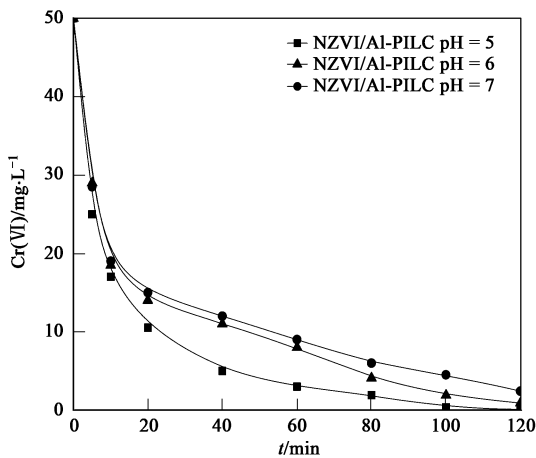
处理后的还原铁粉、NZVI、NZVI/A+PILC以及A+PILC的BET比表面积分别为0.35、33.5、29.8和31.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可见铁纳米化后,比表面积较微米级的还原铁粉大大增加。NZVI/A+PILC、NZVI中的铁

含量分别为 23.8% 和 53.6%。

2.2 催化剂的还原性能

2.2.1 溶解氧对Cr(VI)还原的影响

试验了用相同铁含量羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁(0.209 g)和纳米铁(0.093 2 g)还原 pH=5.6, 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 过程中溶解氧的影响(图略)。结果表明, 在不通氮气反应 120 min 后, 纳米铁对 Cr(VI) 的去除率为 62.4%, 而在氮气保护下去除率为 63.8%; 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁在通氮气和不通氮气的情况下 Cr(VI) 的去除率接近 100%。可见, 体系中溶解氧对羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁和纳米铁处理 Cr(VI) 的还原影响不大。从实际应用的角度考虑, 在以下实验中都没有采取氮气保护。



2.2.2 介质 pH 对Cr(VI)去除率的影响

为了考察介质 pH 的影响, 用相同铁含量的纳米铁(0.093 2 g)和羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁(0.209 g)处理 3 个不同初始 pH 值(5.0、6.0、7.0)的 100 mL 50 mg/L Cr(VI) 溶液。实验结果见图 2。

从图 2 可见, 随着介质 pH 的增大, 2 个反应体系的去除率均有所减小。在 pH 为 5.0、6.0、7.0 时, 反应 120 min 后, NZVI 对 Cr(VI) 的去除率分别为 63.8%、50.0%、47.0%, 而 NZVI/AI-PILC 对 Cr(VI) 的去除率受介质 pH 的影响似乎更小, 分别为 100%、98.3%、95.1%。由于反应体系涉及的主要化学反应有:

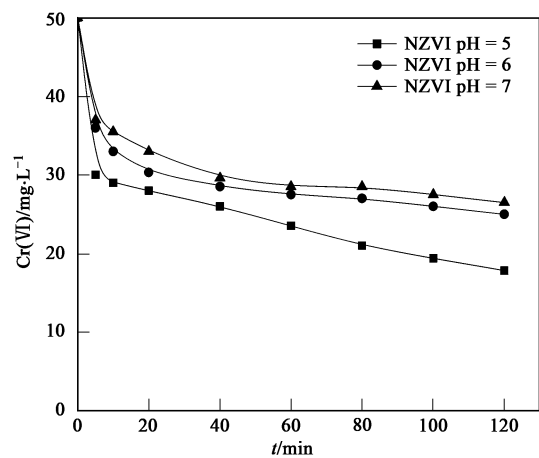
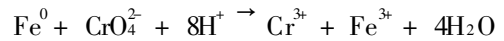
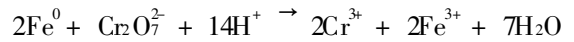


图2 pH 对Cr(VI)去除率的影响

Fig. 2 Effect of pH on the removal of Cr(VI) by NZVI/AI-PILC or NZVI

因此酸度越大越易促使反应的进行。与 NZVI 比较, 在实验条件下初始溶液 pH 的改变对羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁处理 Cr(VI) 的影响较小, 这可能与膨润土表面含有众多可以交换的表面羟基, Si—OH, Al—OH 等有关, 因为这些表面羟基具有两性, 它们能适当地缓冲反应介质 pH 的变化^[20,21], 更进一步的原因有待深入研究。

2.2.3 不同催化剂还原性能的比较

图 3 为用相同铁含量的还原铁粉 Fe(0.050 0 g)、NZVI(0.093 2 g)、NZVI/AI-PILC(0.209 g)和与羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁中含土量相同的羟基铝柱撑膨润土(0.159 g)对 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 废水(pH=5.6)的去除率。由图可见, 在相同的实验条件下反应 120 min 后, 还原铁粉对 Cr(VI) 废水的去除率仅达 10.6%, 纳米铁

为 63.0%, 而羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁在反应 120 min 后则已接近 100%。羟基铝柱撑膨润土对 Cr(VI) 的去除主要是通过吸附作用所致, 羟基铝柱撑膨润土对 Cr(VI) 的吸附率仅为 12.4%。与还原铁粉比较, 纳米铁对 Cr(VI) 的去除率大大提高, 这与纳米铁具有更大的比表面积和更多的表面活性点有关。而羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁处理 Cr(VI) 的效率则远好于相同铁含量的纳米铁, 也明显高于纳米铁与羟基铝柱撑膨润土对 Cr(VI) 的还原和吸附率之和, 这表明 NZVI/AI-PILC 在对 Cr(VI) 的处理中明显地存在着吸附和还原之间的协同作用, 这是由于在还原铁与污染物的还原反应中, 金属表面直接的电子转移是还原反应的决速步骤^[13], 因此采用对 Cr(VI) 具有良好吸附作用的羟基铝柱撑膨润土作载体, 可以大大增加负载的纳米铁与 Cr(VI) 之间的电

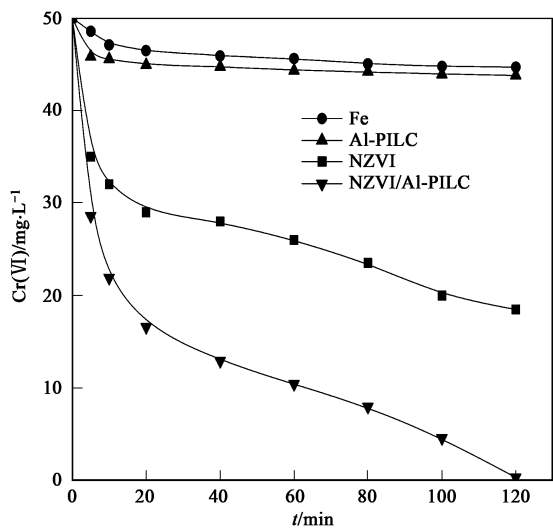


图 3 不同催化剂对Cr(VI) 的去除率

Fig. 3 Removal of Cr(VI) by difference catalysts

子转移反应, 从而明显地提高了 ZVI 还原Cr(VI) 的能力.

2.2.4 纳米铁和羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁对不同初始Cr(VI) 浓度的处理

图 4 为 0.209 g 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁和0.093 2 g 纳米铁对 25、50、75 和 100 mg/L Cr(VI)

的不同浓度去除率比较. 可以看出, 反应 120 min 后, 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁可将 25 和 50 mg/L 的Cr(VI) 几乎完全去除, 而对 75 和 100 mg/L Cr(VI) 的去除率也达 92.0% 和 69.0%. 但纳米铁对这 4 个浓度Cr(VI) 的去除率, 在反应 120 min 则分别为 70.0%、63.0%、49.0% 和 25.0%. 可见, 在相同的实验条件下处理各种不同初始浓度的Cr(VI), 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁均比纳米铁表现出更好的去除效果.

由于大多数表面反应可以用 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 动力学模型来描述, 其动力学方程为:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kK} \frac{1}{c_0} + \frac{1}{k}$$

式中, k 表示反应速率常数, K 表示吸附常数. 对图 4 中的初始反应速率用 L-H 方程进行拟合, 结果见表 1.

可以看出: NZVI 与 NZVI/Al-PILC 与Cr(VI) 反应较好地符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程. 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁的表观反应速率常数和吸附常数均比纳米铁大, 说明羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁对 Cr(VI) 的还原能力和吸附能力都比纳米铁强.

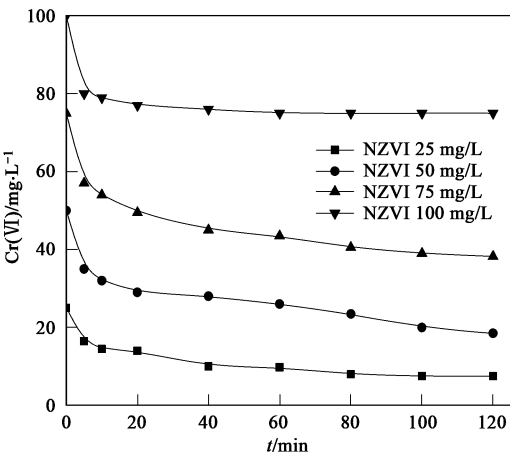
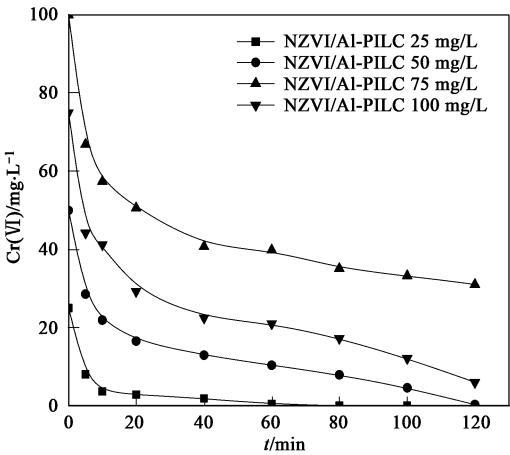


图 4 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁, 纳米铁对不同初始浓度Cr(VI) 的去除率

Fig. 4 Removal of Cr(VI) by NZVI/Al-PILC or NZVI at various initial Cr(VI) concentrations

表 1 L-H 动力学方程拟合

Table 1 L-H kinetic equation fitting

催化剂	拟合方程	R	$k/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$	$K/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$
NZVI/Al-PILC	$\frac{1}{r_0} = 0.1062 + 4.822 \frac{1}{c_0}$	0.987 0	9.42	0.0220
NZVI	$\frac{1}{r_0} = 0.1304 + 11.42 \frac{1}{c_0}$	0.999 9	7.67	0.0114

3 催化剂的重复使用性

重复使用性与催化活性是催化剂的 2 个最重要的性能, 为此考察了催化剂的重复使用性。重复性实验是在反应 120 min、Cr(VI) 几乎完全去除后, 直接在反应体系中补充一定量的 Cr(VI) 溶液与去离子水, 使反应液体积和 Cr(VI) 浓度均与第 1 次相同, 实验结果见图 5。可以看出, 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁与 Cr(VI) 反应 120 min 后, 在 4 次重复性实验中, 去除率分别为 98.3%、98.1%、97.7%、95.8%。可见该催化剂稳定性好, 具有很好的重复使用性, 这一特征对其实际应用具有重要的意义。

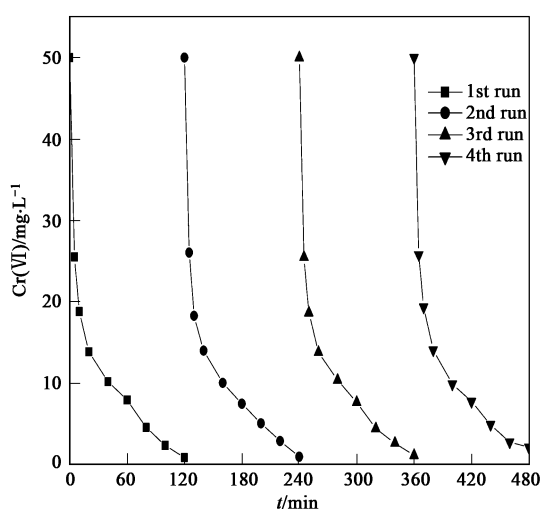


图 5 催化剂的重复使用性

Fig. 5 Recycling of the catalyst

4 结论

(1) 以羟基铝柱撑膨润土为载体, 通过 FeSO_4 与 NaBH_4 反应可制得负载化的纳米铁(NZVI/Al-PILC)。

(2) NZVI/Al-PILC 对废水中 Cr(VI) 的处理效率高于相同铁含量的纳米铁(NZVI), 也明显优于相同含量羟基铝柱撑膨润土和相同铁含量的 NZVI 对 Cr(VI) 去除率的加和, 体现了吸附作用与还原反应之间良好的协同效应。

(3) 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁和纳米铁的对 Cr(VI) 的反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程。

(4) 该催化剂的稳定性、重复使用性好。

参考文献:

[1] Lo I M C, Lam C S C, Lai K C K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal[J]. Water Res, 2006, 40: 595-605.

[2] Wang T G, Li Z H. High-temperature reduction of chromium Cr(VI)

in solid alkali[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112: 63-69.

[3] Lazaridis N K, Bakoyannakis D N, Deliyanni E A. Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite[J]. Chemosphere, 2005, 58(1): 65-73.

[4] 陈郁, 全斐. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24-26.

[5] Song H, Caraway E R. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(16): 6237-6245.

[6] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 153-160.

[7] Nan S, Tratnyek P G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron[J]. Water Res, 2000, 34(6): 1837-1845.

[8] Bang S, Korfiatis G P, Meng X. Removal of arsenic from water by zero-valent iron[J]. J Hazard Mater, 2005, 121: 61-67.

[9] Zhang Y Q, Frankenberger W T. Removal of selenate in river and drainage waters by *Citrobacter braakii* enhanced with zero-valent iron[J]. Agric Food Chem, 2006, 54: 152-156.

[10] Ponder S M, Darab J G, Mallour T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 2564-2569.

[11] Li Z, Willms C, Alley J, et al. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant: A column study[J]. Water Res, 2006, 40(20): 3811-3819.

[12] Varanasi P, Fukana A, Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano particles[J]. Chemosphere, 2007, 66(6): 1031-1038.

[13] Li Z, Jones H K, Bowman R S, et al. Enhanced reduction of chromate and PCE by palladized surfactant-modified zeolite/zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(23): 4326-4330.

[14] Zhang P, Tao X, Li Z, et al. Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(16): 3597-3603.

[15] Cho H H, Lee T, Hwang S J, et al. Iron and organo-bentonite for the reduction and sorption of trichloroethylene[J]. Chemosphere, 2005, 58(1): 103-108.

[16] Tian S, Zhu L, Shi Y. Characterization of sorption mechanisms of VOCs with organobentonites using a LSER approach[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 489-495.

[17] Belkhadem F, Clacens J M, Bengueddach A, et al. Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from Two different Bentonites[J]. Appl Catal A: Gen, 2006, 298: 188-193.

[18] Xiong Z G, Xu Y M, Zhu L Z, et al. Enhanced photodegradation of 2, 4, 6-trichlorophenol over palladium phthalocyaninesulfonate modified organobentonite[J]. Langmuir, 2005, 21: 10602-10607.

[19] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 48-49.

[20] Powell R M, Puls R W. Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for *in situ* contaminant remediation by zero-valence-state iron[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 2244-2251.

[21] Oh Y J, Song H, Shin W S, et al. Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2007, 66: 858-865.