

Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除水中 Cu(II) 和 Cr(VI) 的性能及机理

程 顺^{1,2}, 刘 红^{1,2}, 张 靖^{1,2}, 范先媛^{1,2}

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 武汉 430081;

2. 武汉科技大学, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 武汉 4300813)

摘 要: 以具备阳离子交换性能的 Y 分子筛颗粒为载体, 设计合成了 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料, 用于同步去除水中 Cu(II) 和 Cr(VI) 污染。结果表明: Y 分子筛颗粒负载纳米铁后, 对 Cu(II)-Cr(VI) 体系中 Cu(II) 的吸附量由 46.6 mg/g 提升至 67.6 mg/g, 并具备去除 Cr(VI) 的能力(13.2 mg/g)。溶液中共存的 Cu(II) 会显著促进负载材料对 Cr(VI) 的去除。负载材料对 Cu(II) 的去除机理包括 Y 分子筛的阳离子交换作用和零价铁的还原作用, Cr(VI) 的去除主要归结于零价铁的还原作用, 同时 Cu(II) 的还原产物可促进负载材料对 Cr(VI) 的去除。

关键词: 分子筛; 纳米铁; 吸附; 阳离子交换; 金属离子

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0244-10

网络出版时间: 2021-12-01



Simultaneous Removal of Cu(II) and Cr(VI) Using Nano Iron Loading on Granular Y Molecular Sieve from Aqueous Solution: Performance and Mechanism

CHENG Shun^{1,2}, LIU Hong^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, FAN Xianyuan^{1,2}

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Granular Y molecular sieve loaded with iron nanoparticles with cation exchange performance was synthesized for simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) from aqueous solution. The results show that the adsorption capacity of Cu(II) increases from 46.6 mg/g to 67.6 mg/g, and the adsorption capacity of Cr(VI) is 13.2 mg/g when using granular Y molecular sieve loaded with iron nanoparticles. The removal of Cr(VI) by the loaded material is improved due to the coexistence of Cu(II). The removal mechanism of Cu(II) by the loaded material involves the cation exchange of Y molecular sieve and the reduction of Fe(0). The removal of Cr(VI) is mainly attributed to the reduction of Fe(0), and the reductive products of Cu(II) can promote the removal of Cr(VI) by the loaded material.

Keywords: molecular sieve; nano iron; adsorption; cation exchange; metal ion

电镀、采矿、冶炼、电解、金属加工及印染等工业生产活动中均会产生大量的重金属废水, 由于超标排放或未得到妥善处理, 使重金属成为水环境的重要污染物之一^[1-2]。Cu(II) 和 Cr(VI) 是工业废水和水环境中常见的共存重金属离子, Cr(VI) 主要以重铬酸根或铬酸根阴离子的形式存在。针对水中的

重金属污染, 国内外常见的处理方法主要包括: 化学沉淀法、化学还原法、电化学法、膜分离法、离子交换法、吸附法等^[3-4]。

近年来, 纳米铁因兼具强还原性、吸附性和环境安全性等优点, 能有效去除水中多种重金属污染物, 在废水处理与水体修复领域颇具潜力^[5-6]。但纳

收稿日期: 2021-05-22。 修订日期: 2021-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41230638); 湖北省环保厅科研项目(2017HB08)。

第一作者: 程 顺(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘 红(1964—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-22. Revised date: 2021-06-07.

First author: CHENG Shun (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 13226236998@qq.com

Correspondent author: LIU Hong (1964—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: liuhong64@126.com

米铁存在易团聚、易钝化和电子选择性差等缺陷,限制了其反应活性的发挥^[7]。为克服纳米铁易团聚的缺陷,常采用比表面积大的多孔固体材料如天然黏土矿物(凹凸棒石、膨润土、蒙脱石等)、石墨烯和树脂等作为纳米铁的载体^[8-10]。这些载体材料虽然可为纳米铁提供充足的空间位点,使纳米铁达到分散和稳定化的效果,但多数载体自身对重金属离子的吸附容量较小。

分子筛是一种人工合成的硅铝酸盐晶体,具有较大的孔体积和比表面积^[11-12]。在分子筛晶格中,由于铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 中存在过剩负电荷,导致晶体内部存在 Na^+ 、 K^+ 等补偿电荷,这些阳离子与分子筛的结合能力较弱,易与溶液中的重金属离子(如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+}) 进行离子交换,使得分子筛具有阳离子交换性能^[13-14]。因此,分子筛不仅可作为纳米铁的载体使其得以分散,从而充分发挥其反应活性,而且自身对重金属阳离子也有较好的吸附容量^[15-16]。

选择 40~60 目的 Y 分子筛颗粒作为纳米铁的载体,以避免粉末材料在实际应用中的污泥量大、难回收等问题,并利用 NaY 分子筛的耐酸性,通过将其与酸性亚铁盐溶液混合搅拌而使 Fe^{2+} 与 Y 分子筛中的 Na^+ 进行交换进入分子筛中,并在硼氢化钠还原剂的作用下还原成零价铁(Fe^0 , 此时为保持铝氧四面体的电荷平衡,硼氢化钠中的 Na^+ 又会被分子筛表面负电荷吸引于晶体附近,恢复分子筛的结构与组成),设计合成了一种新颖的 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料,该材料既保留有分子筛本身对重金属的离子交换吸附性能,同时由于负载的纳米铁对重金属的去除能力,使得去除重金属能力和范围都得以增大。

本研究以重金属阳离子 Cu^{2+} 和阴离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为模型污染物,将 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料用于同步去除水中 Cu(II) 和 Cr(VI),考察了负载材料同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 的性能,并通过对去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 前后的负载材料进行扫描电镜-X 射线能谱(SEM-EDS)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析,阐明了负载材料同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 的机理,分析了 Cu(II) 和 Cr(VI) 之间的相互影响和作用。

1 实验

1.1 材料

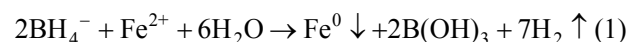
条状 Y 型分子筛(以粉末 NaY 分子筛和凹凸棒石黏土为原料制备而成)经过破碎和筛分后,得到 40~60 目颗粒型 Y 分子筛。七水合硫酸亚铁($\geq 99\%$, 质量

分数,下同)、硼氢化钠($\geq 98\%$)、浓硫酸(95%~98%)、二水合氯化铜($\geq 99\%$)和重铬酸钾($\geq 99.8\%$)等,均为分析纯,检测所用的甲醇($\geq 99.9\%$)、乙腈($\geq 99.9\%$)和四丁基硫酸氢铵($\geq 99.9\%$)均为色谱纯。

1.2 Y 分子筛颗粒负载纳米铁的制备

将 Y 分子筛颗粒(40~60 目)在 105 °C 的烘箱中干燥 2 h 后,放入干燥器中待其冷却后备用。向三口烧瓶中持续通入氮气,并加入 1.0 g Y 分子筛颗粒和 60 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 FeSO_4 溶液(用硫酸调节 pH ≈ 3),机械搅拌 30 min 后,静置 15~30 s 后倒掉上层液体并加入去离子水清洗一次后沥干。加入 40 mL 去离子水,逐滴加入 40 mL 现配的 1 mol/L NaBH_4 溶液,待 NaBH_4 溶液滴定完后,搅拌 20 min。将混合液用 60 目筛子过滤,并用去离子水清洗 2 次,抽滤后得到固体。将固体置于冷冻干燥机中干燥 5 h,得到 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料(40~60 目),将其真空密封于样品袋中,置于冰箱冷冻层低温保存。

在上述条件下,向 20 mL 浓度为 1.0 mg/L 的 FeSO_4 溶液逐滴加入 80 mL 现配的 0.5 mol/L NaBH_4 溶液,得到纳米铁粉末材料[式(1)]。



1.3 去除水中 Cu(II)、Cr(VI) 实验

在室温下,配制单一 Cu(II) 溶液、单一 Cr(VI) 溶液和 Cu(II)-Cr(VI) 混合溶液(初始 pH 值均为 5.2~5.3),其中 Cu(II) 和 Cr(VI) 的初始浓度分别为 100 mg/L、15 mg/L,分别取 200 mL 上述溶液置于容量为 500 mL 的密闭反应器中,按 1 g/L 投加量加入所制备的材料,放置于温度为 25 °C、转速为 200 r/min 的恒温振荡器中,在固定的间隔时间取样,经 0.45 μm 的滤膜过滤后检测溶液中 Cu(II) 和 Cr(VI) 的剩余浓度。

Cu(II) 的浓度通过 NovAA350 火焰原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司)测定。反应后剩余的 Cr(VI) 浓度通过 UltiMate 3000 Series 高效液相色谱仪(美国戴安公司)分析,流动相为 5 mmol/L 的四丁基硫酸氢铵溶液和乙腈混合液(体积比为 3:2)^[17-18]。在检测波长为 350 nm,保留时间为 4.2 min 时,绘制 Cr(VI) 标准曲线,可得 $y=0.5218x$, 相关系数 $R^2=0.9971$, 基于此方程可由峰面积确定 Cr(VI) 浓度。

1.4 材料表征

采用 Apreo S HiVac 型扫描电子显微镜(SEM, 美国 ThermoFisher 公司)在背散射条件下观察材料的微观形貌,通过 Penta FET X-3 X 射线能谱仪(EDS, 英国牛津仪器公司)对材料的元素组成及含量

进行分析。采用 SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司)检测材料的物相, 测定条件为 Cu 靶, 管压 36 kV, 管流 30 mA, 连续扫描 $2\theta=10^{\circ}\sim 100^{\circ}$, 步宽 0.01° 。通过 AXIS SUPRA⁺X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国 Kratos 公司)分析材料的元素组成及各元素的价态, 仪器采用单色 Al K α X 射线源($h\nu=1486.6$ V), 并用 284.8 eV 处的 C 1s 峰校准材料的

结合能(BEs)。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的形貌与成分

对纳米铁粉末、Y 分子筛颗粒和 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料进行扫描电镜-X 射线能谱分析, SEM-EDS 图如图 1 所示。

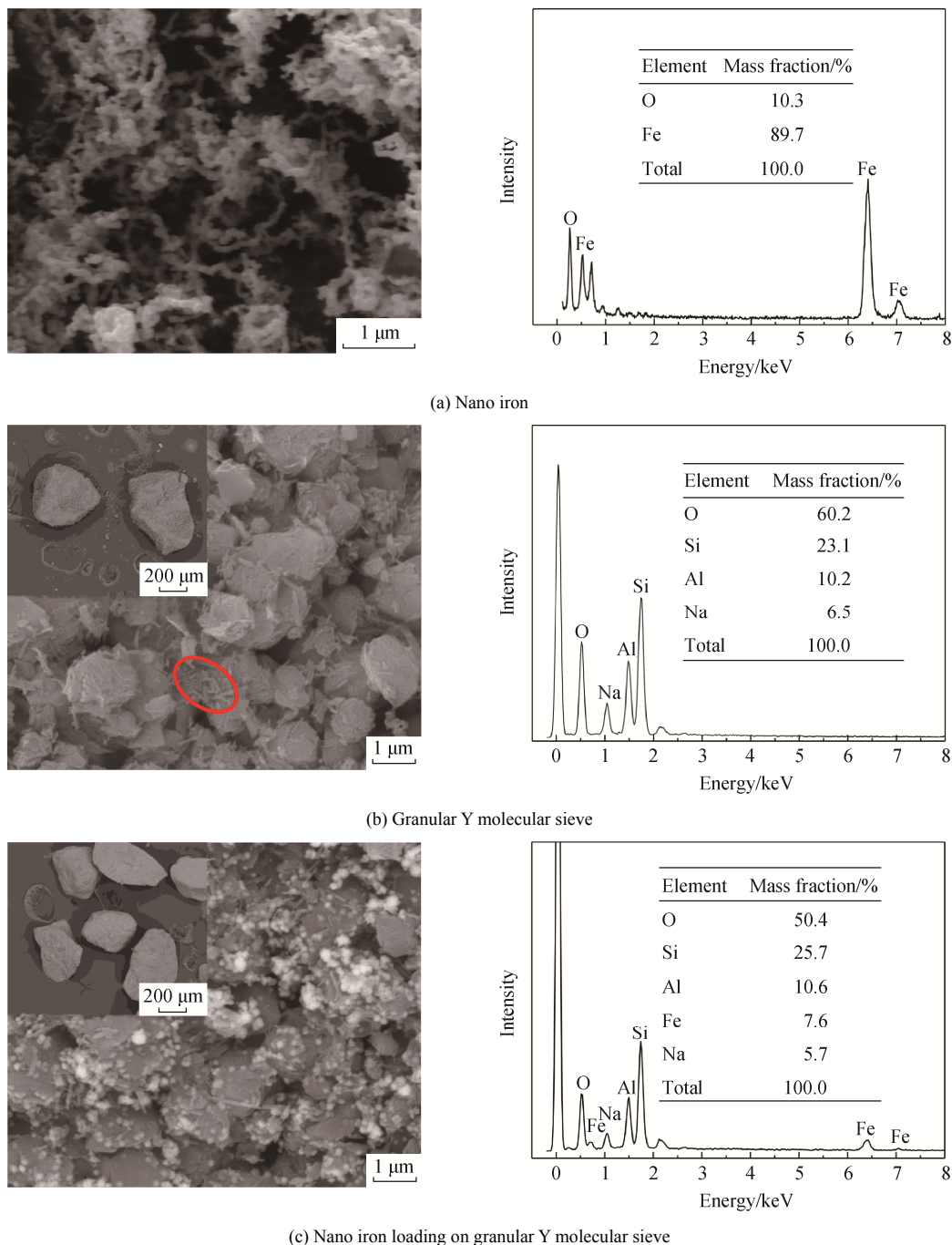


图 1 纳米铁、Y 分子筛颗粒和 Y 分子筛颗粒负载纳米铁的 SEM-EDS 图

Fig. 1 SEM-EDS images of nano iron, granular Y molecular sieve and nano iron loading on granular Y molecular sieve

由图 1a 可见, 纳米铁颗粒呈球状, 颗粒间相互连接形成串珠状结构, 并进一步聚集成尺寸较大的

团聚体, 这主要是由于纳米铁颗粒的自身磁性和高比表面能, 使得团聚发生^[19–20]。通过 EDS 分析可知,

纳米铁主要由 Fe 和 O 元素组成, 质量分数分别为 89.7% 和 10.3%, O 元素的存在是因为外层零价铁与空气接触发生氧化, 生成了铁氧化物^[21]。

图 1b 中左上角的内嵌图显示 Y 分子筛颗粒形状不规则, 表面粗糙不平, 粒径范围为 402.1~615.6 μm 。由于 Y 分子筛颗粒是以粉末 Y 分子筛和凹凸棒石黏土(黏结剂)为原料通过一定工艺制备而成, 在其高倍图中可观察到, 凹凸棒石黏土(圈内)的棒晶束紧密黏附在 Y 分子筛晶体颗粒表面, 从而使多个分子筛晶粒黏结在一起成为尺寸更大的颗粒^[22]。由 EDS 图和元素含量表可知, Y 分子筛颗粒的主要元素组成为 O、Si、Al、Na, 其中 Na 的质量分数为 6.5%。

由图 1c 左上角的内嵌图可见, Y 分子筛颗粒负载纳米铁后, 形状和尺寸并未发生明显变化。在其高倍图中, 负载材料表面可见大量球形纳米铁颗粒, 并且有相当多是以单个纳米铁颗粒嵌载于分子筛晶粒表面。与纳米铁材料的形貌(图 1a)相比, 纳米铁颗粒被 Y 分子筛负载后, 得到了良好的分散, 较少有纳米铁团聚体且团聚体尺寸变小。这是由于在材料制备过程中 Fe^{2+} 与分子筛中的 Na^+ 进行交换且被还原为 Fe^0 颗粒后, 受到了分子筛骨架空间位阻的阻隔而不易与其它纳米铁颗粒团聚。相比于 Y 分子筛颗粒的 EDS 能谱, Y 分子筛颗粒负载纳米铁的 EDS 能谱中新增了 Fe 的峰(质量分数为 7.6%), 而 Na 的质量分数仍有 5.7%, 表明负载材料仍保留有分子筛的阳离子交换性能。

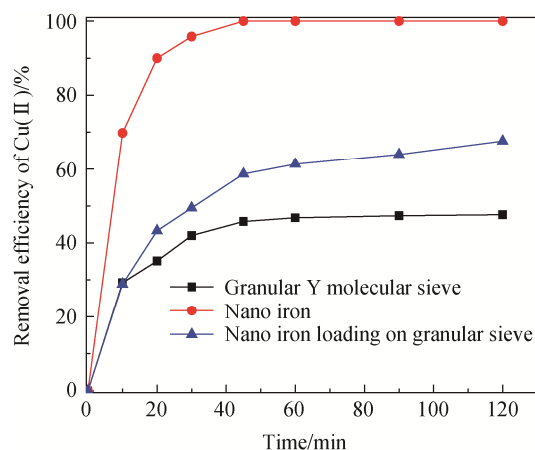
2.2 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 的性能

为探究 Y 分子筛颗粒负载纳米铁前后的性能变化, 在材料投加量均为 1 g/L 的条件下, 对比分析了 Y 分子筛颗粒(40~60 目)、纳米铁粉末和 Y 分子筛颗粒负载纳米铁(40~60 目)对 Cu(II)-Cr(VI) 体系中 Cu(II) 和 Cr(VI) 的去除效果, 结果如图 2 所示。

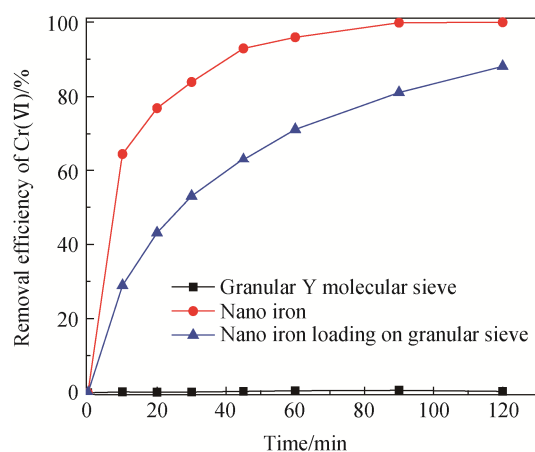
由图 2a 可见, 当反应进行到 10 min 后, Y 分子筛颗粒负载纳米铁对 Cu(II)-Cr(VI) 体系中 Cu(II) 的去除率明显高于 Y 分子筛颗粒。当反应进行到 60 min 时, Y 分子筛颗粒对 Cu(II) 的去除率已基本趋于稳定, 而负载材料对 Cu(II) 的去除仍在缓慢上升; 反应进行到 120 min 时, Y 分子筛颗粒和负载材料对 Cu(II) 的去除率分别为 46.6%、67.6%, 即对 Cu(II) 的吸附量分别为 46.6、67.6 mg/g, 负载材料相比于 Y 分子筛颗粒对 Cu(II) 的去除率增大了 21%。在图 2b 中, Y 分子筛颗粒对 Cu(II)-Cr(VI)

体系中的 Cr(VI) 几乎无去除效果, 而负载材料对 Cr(VI) 的去除率随着反应的进行明显提升, 当反应时间达到 120 min 时, 对 Cr(VI) 的去除率高达 88.1% (即吸附量为 13.2 mg/g), 并且此时还未达到反应平衡。此外, 由于纳米铁粉末铁含量高并且尺寸小, 因此相较于 Y 分子筛颗粒、Y 分子筛颗粒负载纳米铁, 纳米铁粉末对 Cu(II) 和 Cr(VI) 具有更高的反应速率和去除效果。

由此可见, Y 分子筛颗粒对 Cu(II) 有一定的去除效果, 然而几乎无法去除 Cr(VI), 这是由于 Y 分子筛颗粒中的 NaY 分子筛可通过阳离子交换作用去除 Cu(II), 但是对阴离子 Cr(VI) 无离子交换作用。对于 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料, 其叠加了纳米铁和 Y 分子筛颗粒二者对 Cu(II) 的去除性能, 同时充分发挥了纳米铁对 Cr(VI) 的反应活性, 能同步有效去除 Cr(VI)。



(a) Cu(II)



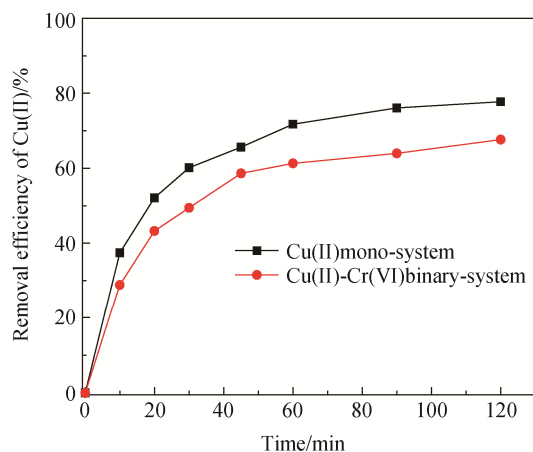
(b) Cr(VI)

图 2 Y 分子筛颗粒、纳米铁粉末和 Y 分子筛颗粒负载纳米铁对 Cu(II)-Cr(VI) 体系中 Cu(II) 和 Cr(VI) 的去除率

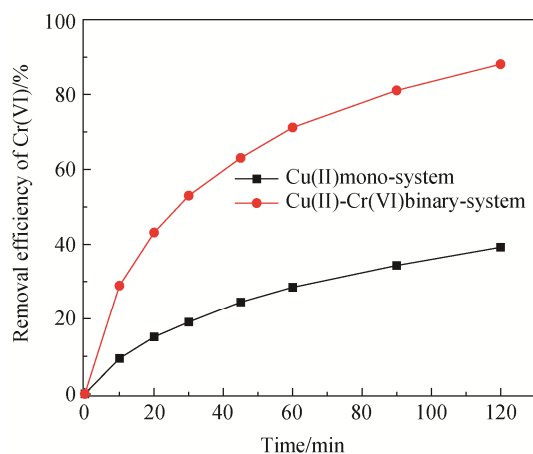
Fig. 2 Removal efficiency of Cu(II) and Cr(VI) in Cu(II)-Cr(VI) system by granular Y molecular sieve, nano iron and nano iron loading on granular Y molecular sieve

2.3 Cu(II)和Cr(VI)之间的相互影响

为了探究 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)时, Cu(II)和 Cr(VI)之间的相互影响关系, 对比分析了负载材料对单一 Cu(II)体系、单一 Cr(VI)体系和 Cu(II)–Cr(VI)体系中 Cu(II)和 Cr(VI)的去除效果, 结果如图 3 所示。



(a) Cu(II)



(b) Cr(VI)

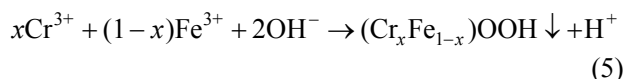
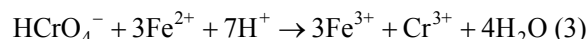
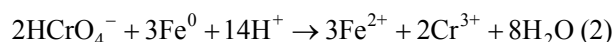
图 3 Y 分子筛颗粒负载纳米铁对单一 Cu(II)体系、单一 Cr(VI)体系及 Cu(II)–Cr(VI)体系中 Cu(II)和 Cr(VI)的去除率

Fig. 3 Removal efficiency of Cu(II) and Cr(VI) in Cu(II) mono-system or Cr(VI) mono-system and Cu(II)–Cr(VI) binary-system by nano iron loading on granular Y molecular sieve.

由图 3 可见, 在 120 min 的反应过程中, Y 分子筛颗粒负载纳米铁对 Cu(II)–Cr(VI)体系中 Cu(II)的去除率始终低于单一 Cu(II)体系, 但对 Cu(II)–Cr(VI)体系中 Cr(VI)的去除率始终显著高于单一 Cr(VI)体系。当反应进行到 120 min 时, 负载材料对 Cu(II)–Cr(VI)体系和单一 Cu(II)体系中 Cu(II)的去除率分别为 67.6%、77.7%, 对 Cu(II)–Cr(VI)体系

和单一 Cr(VI)体系中 Cr(VI)的去除率分别为 88.1%、39.2%, 并且都还未达到反应平衡状态。

以上结果表明, 溶液中共存的 Cr(VI)会抑制 Y 分子筛颗粒负载纳米铁对 Cu(II)的去除, 究其原因, 一方面 Cr(VI)会与 Cu(II)竞争纳米铁的反应点位, 另一方面纳米铁去除 Cr(VI)过程中会形成 Fe(III)–Cr(III)氧化物/氢氧化物钝化膜[式(2)–(5)], Cr(VI)在 pH < 6 时主要以 HCrO_4^- 形式存在, 从而抑制纳米铁的反应活性^[23]。但是, 溶液中共存的 Cu(II)会显著促进负载材料对 Cr(VI)的去除, 其促进机制有待进一步研究。



2.4 反应产物的形貌与成分

为了探究 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)的机理, 后续表征分析中均以负载材料分别去除 Cu(II)和 Cr(VI)后的反应产物作为对比。图 4 为 Y 分子筛颗粒负载纳米铁单独去除 Cu(II)、单独去除 Cr(VI)、同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后(反应 2 h)表面的 SEM-EDS 图。

由图 4a 可见, Y 分子筛颗粒负载纳米铁单独去除 Cu(II)后, 负载于材料表面的纳米铁形貌仍近似球状, 并且 EDS 谱中存在 Cu 的谱峰。在图 4b 和图 4c 中, 负载材料单独去除 Cr(VI)、同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后, 均观察到大部分负载于 Y 分子筛颗粒上的纳米铁球形轮廓发生改变, 部分颗粒变成不规则形状, 或形成了片状产物。其他研究者在零价铁与 Cr(VI)反应后的 SEM 图中也观测到类似的形貌, 这是零价铁与 Cr(VI)反应过程中被氧化生成了 Fe–Cr 氧化物/氢氧化物所致^[24]。在图 4b 的 EDS 谱中存在 Cr 的谱峰, 而在图 4c 的 EDS 谱中同时存在 Cu 和 Cr 的谱峰, 可见 Cu(II)和 Cr(VI)被 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步固定于材料中。

此外, Y 分子筛颗粒负载纳米铁作为一种粒径在 40–60 目的颗粒型材料, 颗粒表面和内部的微环境存在差异, 可能导致负载材料同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)时在颗粒材料不同区域的去除机理有所不同。对 Y 分子筛颗粒负载纳米铁及其单独去除 Cu(II)、单独去除 Cr(VI)、同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后(反应 2 h)的截面进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 5 所示。

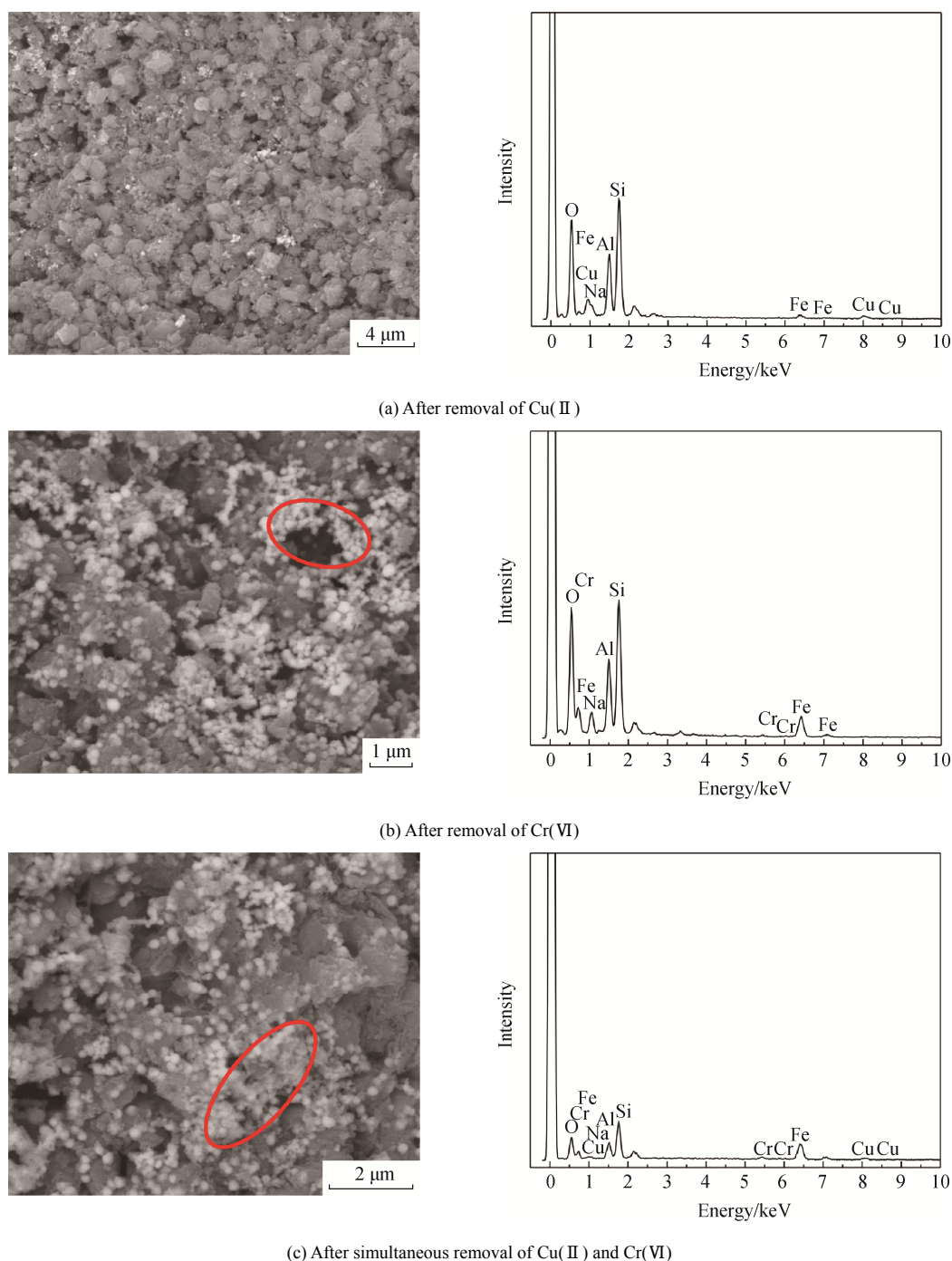


图 4 Y 分子筛颗粒负载纳米铁单独去除 Cu(II)、单独去除 Cr(VI) 和同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 后表面的 SEM-EDS 图
Fig. 4 SEM-EDS images of the surface of nano iron loading on granular Y molecular sieve after removal of Cu(II), removal of Cr(VI) and simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI)

在 Y 分子筛颗粒负载纳米铁的截面中(如图 5a 所示), 零价铁基本以单个微米级的球形颗粒存在, 对单个球形颗粒(圈内)进行 EDS 点分析, 显示 Fe 的百分含量达到 20.2%。负载材料单独去除 Cu(II) 后, 产物截面中可观察到微米级立方晶体(如图 5b 所示), 根据单个立方晶体(圈内)的 EDS 点分析结果, 显示 Cu 的百分含量高达 34.3%, 而 Fe 的百分含量仅为 0.9%, 表明该立方晶体由零价铁颗粒原位转化形成,

推测是铜的化合物。在图 5c 中, 负载材料单独去除 Cr(VI) 后, 球形颗粒形貌基本未发生改变, 单个球形颗粒(圈内)的 EDS 点分析结果显示 Fe 的百分含量为 17.3%, 而 Cr 的百分含量几乎为零, 表明反应过程中 Cr(VI) 几乎没有扩散到负载材料内部, 内部的零价铁基本未与 Cr(VI) 发生反应。在图 5d 中, 负载材料同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 后, 同样可观察到微米级立方晶体, 形貌与图 5b 中的一致, 对单个立方晶体

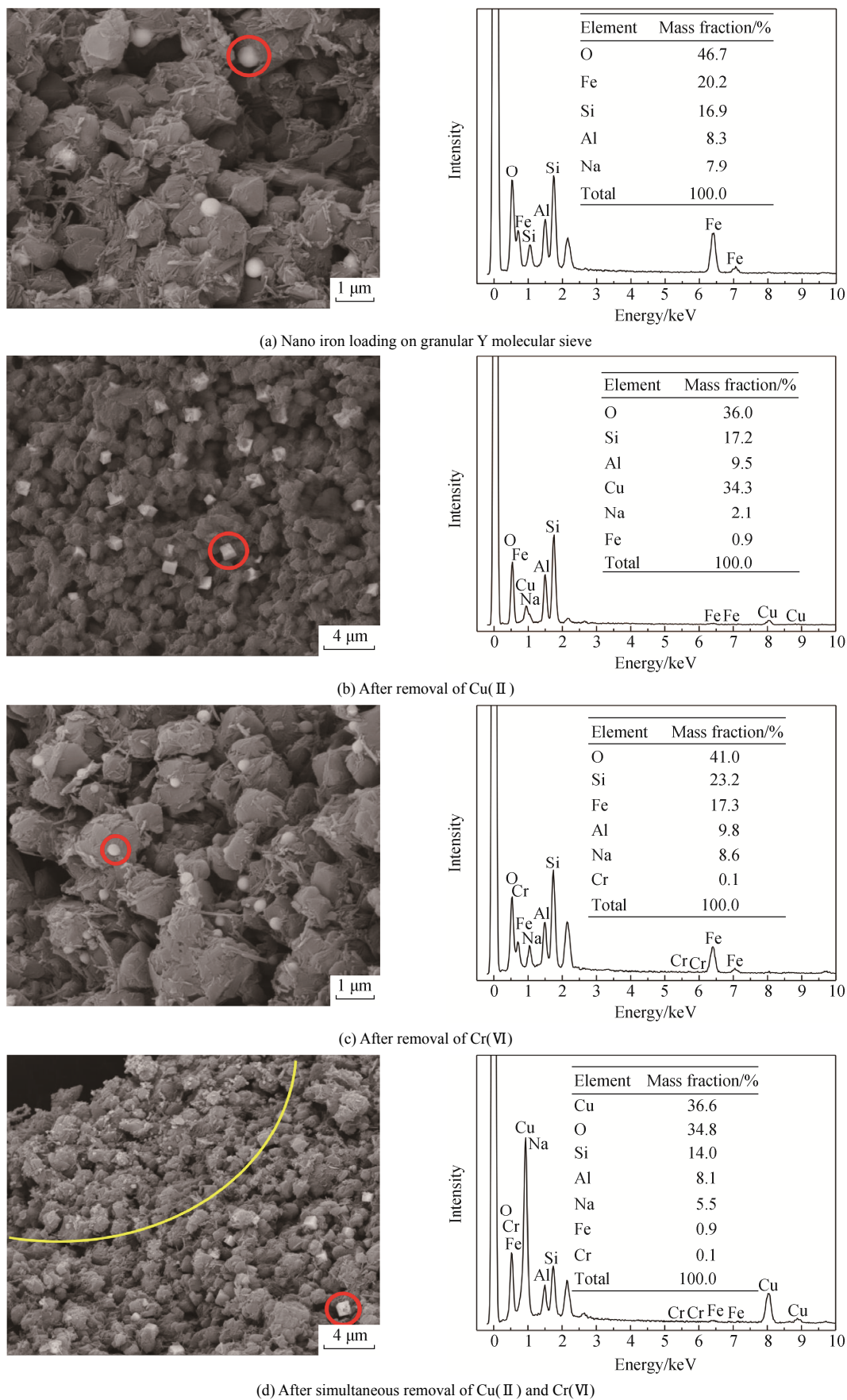


图 5 Y 分子筛颗粒负载纳米铁及其单独去除 Cu(II)、单独去除 Cr(VI)和同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后截面的 SEM-EDS 图
Fig. 5 SEM-EDS images of section of nano iron loading on granular Y molecular sieve before and after removal of Cu(II), removal of Cr(VI) and simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI)

区域(圈内)进行 EDS 点分析,结果显示 Cu 的百分含量达到 36.6%,而 Fe 和 Cr 的百分含量分别仅为 0.9% 和 0.1%。但是,图 5d 中左上角区域(线上方)为反应后材料表面,并未观察到立方晶体。

对比图 5a 和图 5c 的分析结果,可知 Cr(VI)难以扩散到负载材料内部,这可能是由于负载材料内部的零价铁含量相对较少,材料内部的电负性主要由 Y 分子筛决定,而 Y 分子筛的整体构架呈负电性,导致负载材料内部微环境呈现出负电性,因此阴离子态的六价铬由于静电斥力难以向负载材料内部扩散^[14, 25]。对比图 5b 和图 5d 的分析结果,均可在产物截面内部观察到微米级立方晶体,立方晶体由零价铁颗粒原位转化形成。

2.5 反应产物的物相组成与结构

对 Y 分子筛颗粒、Y 分子筛颗粒负载纳米铁及其单独去除 Cu(II)、单独去除 Cr(VI)和同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后的产物进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。在 Y 分子筛颗粒的 XRD 图中,其衍射峰位置基本与 NaY 分子筛特征峰(JCPDS 43-0168)的位置一致,计算得到 NaY 分子筛的晶胞参数 a 为 0.46 nm,但是凹凸棒石的特征峰(JCPDS 21-0958)基本被 NaY 分子筛的衍射峰所覆盖。与 Y 分子筛颗粒的 XRD 谱对比,在 Y 分子筛颗粒负载纳米铁的 XRD 谱中未明显观察到有新增的衍射峰,包括 Fe^0 的特征峰(其 3 强峰在 $2\theta=44.7^\circ$ 、 65.0° 、 82.3° 处)^[24],这是由于负载材料的铁含量较低, $\text{Fe}(0)$ 产生的衍射峰较弱,被 Y 分子筛的衍射峰覆盖所导

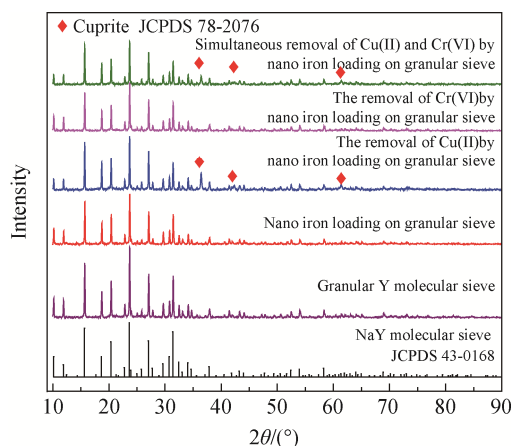


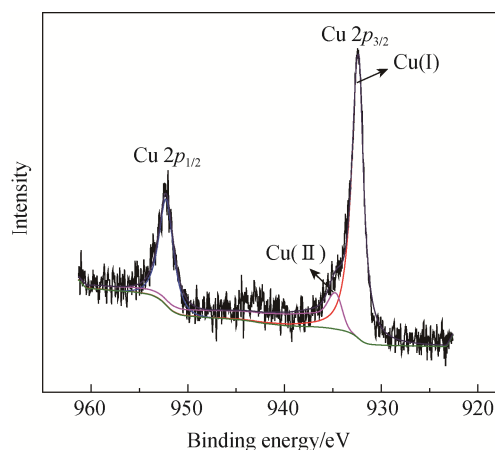
图 6 Y 型分子筛颗粒、Y 分子筛颗粒负载纳米铁及其单独去除 Cu(II)、单独去除 Cr(VI)和同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of granular Y molecular sieve, nano iron loading on granular Y molecular sieve before and after the removal of Cu(II), the removal of Cr(VI) and simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI)

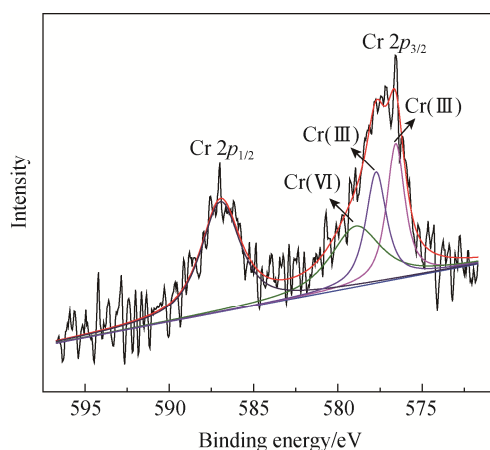
致。在 Y 分子筛颗粒负载纳米铁单独去除 Cu(II)、同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后产物的 XRD 谱中,均发现在 2θ 为 36.5° 、 42.3° 、 61.4° 处存在新增的衍射峰,并且均具有良好的结晶度($>96\%$),与标准卡片 JCPDS 78-2076 对比,分别对应于赤铜矿(Cu_2O)在 110、111 和 200 晶面的特征峰。氧化亚铜属于立方晶系,计算得到其晶胞参数 $a=0.427$ nm。但是,在 Y 分子筛颗粒负载纳米铁单独去除 Cr(VI)后的 XRD 谱中,未发现新增的衍射峰存在,这是由于反应生成的铬化合物结晶度不高且含量较低。

2.6 反应产物的表面成分

为进一步探究 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)的机理,对负载材料同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后的产物进行 XPS 分析,Cu 2p 区域和 Cr 2p 区域的 XPS 谱如图 7a 和图 7b 所示。



(a) Cu 2p

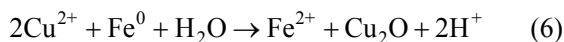


(b) Cr 2p

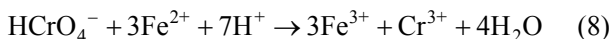
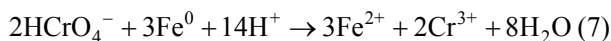
图 7 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II)和 Cr(VI)后 Cu 2p 区和 Cr 2p 区的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of Cu 2p and Cr 2p of nano iron loading on granular Y molecular sieve after simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI)

由图 7a 可见, 在 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 处的谱峰中, 结合能为 932.3 eV 和 934.7 eV 处出现 2 个分峰, 分别对应于 Cu(I) 和 Cu(II) 化合物的特征峰曲线, 表明去除过程存在吸附和还原 2 个过程。结合 SEM-EDS 分析和 XRD 分析结果, Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 过程中有 Cu_2O 立方晶体形成, 可推断在图 5d 中观察到的立方晶体为 Cu_2O 。在反应过程中, Cu_2O 形成的具体反应式为^[26]:



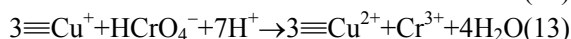
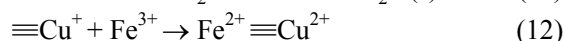
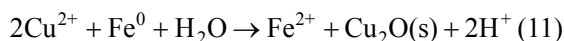
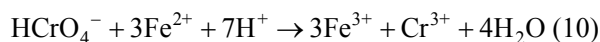
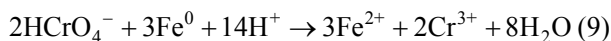
在图 7b 中, $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 处的谱峰可分为 3 个分峰, 其中结合能为 576.6 eV 和 577.7 eV 处的分峰对应于 Cr(III) 化合物的峰, 而在 579.0 eV 处的峰对应于 Cr(VI) 化合物的特征峰, 表明负载材料同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 时, 存在 Cr(VI) 的还原过程。在纳米铁和负载型纳米铁材料的相关研究中, 认为纳米铁主要通过还原和吸附共沉淀作用去除 Cr(VI) ^[27–30]。 Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 的反应式如下:



2.7 同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 机理

根据上述分析, 结合相关电对的标准电极电位(如表 1 所示), 分析 Y 分子筛颗粒负载纳米铁同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 机理如下:

当溶液中 Cu(II) 和 Cr(VI) 扩散到负载材料表面时, 负载在颗粒型分子筛表面的纳米铁可将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) [式(9)], 由此生成的 Fe^{2+} 和零价铁腐蚀生成的 Fe^{2+} 也可将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) [式(10)], 而 Cr(III) 进一步形成沉淀物/共沉淀物; Cu(II) 的去除过程主要涉及负载材料中 NaY 分子筛对 Cu(II) 的离子交换吸附作用和零价铁对 Cu(II) 的还原作用。同时, 溶液中共存的 Cu(II) 对负载材料去除 Cr(VI) 的促进机制为: 1) Cu(II) 能与零价铁反应生成 Fe^{2+} [式(11)]; 2) 由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电位(0.77 eV)高于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (0.17 eV), 通过 $\equiv\text{Cu}^+$ 向 Fe^{3+} 的电子转移可加速 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 循环[式(12)], 这 2 方面都会促进式(10)反应的进行, 加速 Cr(VI) 的去除; 3) $\equiv\text{Cu}^+$ 直接向 Cr(VI) 传递电子使其还原形成 Cr(III) [式(13)]。



此外, 阴离子态的 Cr(VI) 由于静电斥力难以向负载材料内部扩散, 当 Cu(II) 扩散到负载材料内部时, 被零价铁原位还原形成 Cu_2O 立方晶体[式(11)], 由于内部为缺氧环境, 且基本无强氧化性 Cr(VI) 的干扰, 使得 Cu_2O 未发生进一步转化, 仍能保持良好的立方晶体形貌。

表 1 相关电对的标准电极电位

Table 1 Standard electrode potentials of several electric pairs

Metal electrode	Standard Electrode Potential $E^\ominus/\text{V}$
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	-0.44
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1.33
Cu^{2+}/Cu	0.34
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0.17

3 结论

1) 设计合成了 Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料, 实现了 Y 分子筛颗粒和纳米铁二者对 Cu(II) 去除能力的叠加, 同时充分发挥了纳米铁对 Cr(VI) 的反应活性, 能同步有效去除 Cr(VI) 。负载材料对 Cu(II) – Cr(VI) 体系中 Cu(II) 和 Cr(VI) 的吸附量可分别达到 67.6 mg/g 和 13.2 mg/g。负载材料同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 时, 共存的 Cr(VI) 会抑制负载材料对 Cu(II) 的去除, 相反, 共存的 Cu(II) 会促进负载材料对 Cr(VI) 的去除。

2) 负载材料同步去除 Cu(II) 和 Cr(VI) 时, 对 Cu(II) 的去除机理为: Y 分子筛对 Cu(II) 的离子交换吸附和 Fe^0 对 Cu(II) 的还原作用; 对 Cr(VI) 的去除机理为: Fe^0 通过直接电子转移和腐蚀生成的 Fe^{2+} 将 Cr(VI) 还原成 Cr^{3+} , 并进一步形成沉淀/共沉淀; Cu(II) 对 Cr(VI) 去除的促进机制为: Cu^{2+} 可与 Fe^0 反应生成 Fe^{2+} 和 $\equiv\text{Cu}^+$, 二者均可将 Cr(VI) 还原成 Cr^{3+} 。

3) Y 分子筛颗粒负载纳米铁材料可实现同步去除水中的 Cu^{2+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 污染, 并且作为一种颗粒型材料, 可用于吸附柱或可渗透反应墙的填充材料, 因此对于废水和受污染水体中重金属复合污染的治理具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 赵次娴, 刘陈, 刘锐利, 等. 重金属污水处理技术研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(8): 179–181.
ZHAO Cixian, LIU Chen, LIU Ruili, et al. Guangdong Chem Ind (in Chinese), 2021, 48(8): 179–181.
- [2] FU F L, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. J Environ Manage, 2011, 92(3): 407–418.
- [3] 张传雷, 孙南南, 谢实涛, 等. 重金属废水处理技术和资源化概述

- [J]. 现代化工, 2014, 34(4): 38–41.
- ZHANG Chuanlei, SUN Nannan, XIE Shitao, et al. Mod Chem Ind (in Chinese), 2014, 34(4): 38–41.
- [4] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 17–21.
- ZOU Zhaohua, HE Sufang, HAN Caiyun, et al. Technol Water Treat (in Chinese), 2010, 36(6): 17–21.
- [5] 谢青青, 姚楠. 纳米零价铁的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2208–2214.
- XIE Qingqing, YAO Nan. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2017, 36(6): 2208–2214.
- [6] ZOU Y D, WANG X X, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(14): 7290–7304.
- [7] FAN D M, O'CARROLL D M, ELLIOTT D W, et al. Selectivity of nano zerovalent iron in in situ chemical reduction: Challenges and improvements[J]. Remedi J, 2016, 26(4), 27–40.
- [8] ZHANG W Y, QIAN L B, OUYANG D, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization[J]. Chemosphere, 2019, 221: 683–692.
- [9] SHI L N, ZHOU Y, CHEN Z L, et al. Simultaneous adsorption and degradation of Zn^{2+} and Cu^{2+} from wastewaters using nanoscale zero-valent iron impregnated with clays[J]. Environ Sci Pollut Res Intern, 2013, 20(6): 3639–3648.
- [10] FAN M Y, LI T J, HU J W, et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI/rGO) composites used for Pb(II) removal[J]. Materials, 2016, 9(8): 687.
- [11] 历新宇, 许景哲, 姜男哲. 以天然硅铝质黏土矿物为原料制备沸石分子筛及其应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 572–580.
- LI Xinyu, XU Jingzhe, JIANG Nanzhe. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 572–580.
- [12] 戴时雨, 张林, 齐鹏远, 等. 水热法制备分子筛/硅藻土复合材料及其吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1122–1127.
- DAI Shiyu, ZHANG Lin, QI Pengyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1122–1127.
- [13] 章译之. NaY型分子筛和分子筛膜的合成及其催化性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2013.
- ZHANG Yizhi. Synthesis and catalytic performance of NaY zeolite and zeolite membrane (in Chinese, dissertation). Yangzhou: Yangzhou University, 2013.
- [14] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2015.
- [15] 范先媛, 谢升昌, 刘红, 等. 4A分子筛去除水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 性能和机理[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(5): 47–52.
- FAN Xianyuan, XIE Shengchang, LIU Hong, et al. Environ Sci Technol (in Chinese), 2019, 42(5): 47–52.
- [16] ZHAO Y. Review of the natural, modified and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater[J]. Environ Engin Sci 2016, 33(7): 443–454.
- [17] LI Z H, JONES H K, BOWMAN R S, et al. Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/ zerovalent iron[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(23):4326–4330.
- [18] RUAN X, LIU H, NING X Y, et al. Screening for the action mechanisms of Fe and Ni in the reduction of Cr(VI) by Fe/Ni nanoparticles[J]. Sci Total Environ, 2020, 715: 136822.
- [19] HUANG Y, ZHANG W H, ZHANG M S, et al. Hydroxyl-functionalized $TiO_2@SiO_2@Ni/nZVI$ nanocomposites fabrication, characterization and enhanced simultaneous visible light photocatalytic oxidation and adsorption of arsenite[J]. Chem Engin J, 2018, 338: 369–382.
- [20] MUKHERJEE R, KUMAR R, SINHA A, et al. A review on synthesis, characterization and applications of nano-zero valent iron (nZVI) for environmental remediation[J]. Develop Compar Immun, 2011, 35(3): 360–365.
- [21] MULLET M, KHARE V, RUBY C. XPS study of Fe(II) Fe(III) (oxy) hydroxycarbonate green rust compounds[J]. Surface Interface Anal, 2008, 40: 323–328.
- [22] 徐积昀, 刘红, 殷萌, 等. 颗粒 13X 分子筛固定床对水中 Zn^{2+} 的去除[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2018, 35(4): 453–459.
- XU Jiyun, LIU Hong, YIN Meng, et al. J Nat Sci Heilongjiang Univ (in Chinese), 2018, 35(4): 453–459.
- [23] QU G Z, KOU L Q, WANG T C, et al. Evaluation of activated carbon fiber supported nanoscale zero-valent iron for chromium (VI) removal from groundwater in a permeable reactive column[J]. J Environ Manage, 2017, 201: 378–387.
- [24] RUAN X, LIU H, NING X Y, et al. Screening for the action mechanisms of Fe and Ni in the reduction of Cr(VI) by Fe/Ni nanoparticles[J]. Sci Total Environ, 2020, 715: 136822.
- [25] KRAMER G J, SANTEN R V. Theoretical determination of proton affinity differences in zeolites[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(7):2887–2897.
- [26] KARABELLI D, ÜZÜM C, SHAHWAN T, et al. Batch removal of aqueous Cu^{2+} ions using nanoparticles of zero-valent iron: A study of the capacity and mechanism of uptake[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(14): 4758–4764.
- [27] 秦泽敏, 董黎明, 刘平, 等. 零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(12): 52–52.
- QIN Zemin, DONG Liming, LIU Ping, et al. China Environ Sci (in Chinese), 2014, 34(12): 52–52.
- [28] 孙芳, 何广平, 吴宏海, 等. 有机配体对膨润土负载纳米零价铁还原 Cr(VI)的影响[J]. 环境科学研究, 2011, 24(4): 461–466.
- SUN Fang, HE Guangping, WU Honghai, et al. Res Environ Sci (in Chinese), 2011, 24(4): 461–466.
- [29] DONG H R, DENG J M, XIE Y K, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. J Hazard Mater, 2017, 332(15): 79–86.
- [30] 彭秀达, 刘红, 秦雄, 等. 十六烷基三甲基溴化铵对膨润土负载纳米铁去除水中铬(VI)的增强作用[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 514–521.
- PENG Xiuda, LIU Hong, QIN Xiong, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(4): 514–521.