

纳米零价铁/活性炭复合材料去除水中六氯苯的影响因素研究

王琼, 陈维芳, 潘玲, 晏长成, 张小毛

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 本文主要研究纳米零价铁/活性炭材料对水中六氯苯(HCB)的去除能力和影响因素。吸附等温研究结果表明该材料对六氯苯的去除符合Langmuir吸附即化学吸附机理。对水中六氯苯和脱氯产物的分析证明纳米零价铁/活性炭对六氯苯的去除包括吸附和脱氯。溶液pH,水中常见阴阳离子的存在等因素都会影响六氯苯去除。低pH对去除有利,这主要是由于低pH对纳米零价铁的氧化过程有利,导致脱氯反应加快。低浓度的 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 能促进六氯苯的去除。这些离子在低浓度时能加快零价铁的腐蚀,对六氯苯的去除有利。而高浓度时则由于铁氧化物沉积会产生抑制作用。 NO_3^- 则与六氯苯发生竞争反应,导致六氯苯的去除随硝酸盐的浓度增加而降低。常见的阳离子如 Mg^{2+} 对六氯苯的去除没有影响。 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的存在不仅改变了溶液的pH,还对纳米零价铁的氧化还原特性有影响。但总体而言, Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的存在对六氯苯的去除是有利的。

关键词: 纳米零价铁; 活性炭; 六氯苯; 水处理

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)01-0091-05

Study on factors that affect hexachlorobenzene removal in water by nano zero-valent iron/activated carbon composite

WANG Qiong, CHEN Weifang, PAN Ling, YAN Changcheng, ZHANG Xiaomao

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The paper mainly investigated the hexachlorobenzene (HCB) removal capability from water by nano zero valent iron/activated carbon and factors that affect removal capability. Results revealed that HCB removal fit Langmuir model well indicating chemical sorption. Monitoring of HCB and its potential dechlorination products confirmed that HCB removal include both adsorption and dechlorination. Solution pH and co-present anions and cations both affected HCB removal. HCB removal was favored at acidic pH since zero-valent iron oxidation was facilitated while pH was low. Bicarbonate, chloride and sulfate at low concentration could improve HCB removal through corrosion facilitation while the effect leveled off at high concentration. In contrast, nitrate competed with HCB for zero-valent iron can result in inhibition. HCB removal decreased with the increase of nitrate concentration. Cation such as magnesium has no effect on removal. However, presence of copper and ferrous enhanced removal by changing the solution pH and zero-valent iron's redox characteristics.

Key words: nano zero valent iron; activated carbon; hexachlorobenzene; water treatment

1 研究背景

杀虫剂、杀菌剂、合成橡胶助剂、木材防腐剂、有机化工原料的生产、军事烟雾的产生、金属的制造以

及城市垃圾的燃烧都能产生六氯苯。它是《斯德哥尔摩公约》中被首批禁用的12种持久性有机污染物之一^[1]。六氯苯会损伤肝脏,造成甲状腺肿大、关节炎、生长发育停滞,并有致癌、致畸、致突变的效

收稿日期:2014-09-13; 修回日期:2014-10-08

基金项目:上海市自然科学基金项目(14ZR1428900);上海市科委能力建设项目(13230502300);教育部留学回国科研启动基金(SEM2013)

作者简介:王琼(1992-),女,江苏镇江人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

通讯作者:陈维芳(1972-),女,浙江诸暨人,博士,副教授,主要从事水和废水方面的研究。

应,甚至可遗传给下一代^[2]。

好氧和厌氧生物降解六氯苯是一个广泛应用的方法。但是,生物降解通常需要特定的微生物培养^[3]。与生物方法相比,物理化学技术往往更灵活,对环境变化的适应能力更强。物理化学方法一般有:吸附、氧化、还原脱氯、热分解、化学洗涤、电力降解等^[4]。六氯苯化学结构比较稳定,自然环境下对生物脱氯、光脱氯和化学分解有很强的抵抗力^[5]。研究发现 Mg、Al、Fe 等^[6,7] 零价金属可以使氯代有机物发生脱氯反应。其中零价铁来源广,价格低廉,有较强的还原能力,相关研究表明其对短链脂肪烃的氯代有机物如四氯化碳、三氯乙烯和 4-氯硝基苯等能有效脱氯。但是零价铁颗粒细微,在水中易失活和团聚,影响其流动性,从而降低还原能力^[8]。将铁负载于多孔材料,如活性炭、壳聚糖、二氧化硅或沸石上,可以缓解团聚和低流动性问题,增强其稳定性^[9]。

研究中选择活性炭作为纳米零价铁的载体,活性炭和纳米零价铁复合材料广泛用于生物难降解的污染物质如氯代有机物的去除,并取得了较好的效果^[10]。零价铁的脱氯作用受很多因素的影响。例如 Shih 等^[11] 发现六氯苯的脱氯作用在低 pH 效果更佳。因为在酸性条件下,零价铁表面的铁氧化物保护膜被破坏,有利于零价铁反应活性的提高。另外,阴阳离子的存在也会影响零价铁的活性。Liu Yueqiang 等^[12] 的研究显示氯离子、硫酸根离子、碳酸氢根离子和磷酸根离子的存在对纳米零价铁去除 TCE 不利。而铜离子能促进零价铁降解四氯化碳,并改变反应途径^[13]。尽管目前纳米零价铁/活性炭在许多研究中作为脱氯试剂,但对阴阳离子对六氯苯吸附影响的研究不多。

本研究通过吸附和化学还原结合来合成纳米零价铁/活性炭合成材料,研究其对六氯苯的处理效果。通过吸附等温实验探讨材料对六氯苯的平衡吸附能力,并对溶液 pH 和阴阳离子对六氯苯的去除效果的影响进行了研究。

2 材料与方法

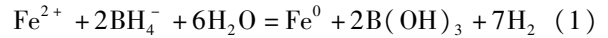
2.1 实验材料

本研究所使用的煤质活性炭、硼氢化钠、乙醇、氯化钠、硫酸钠、碳酸氢钠、硫酸亚铁、硫酸镁、硫酸铜、正己烷均来自国药集团化学试剂有限公司(上海)。氯化亚铁、六氯苯和氯苯标液购自阿拉丁试剂有限公司(上海)。所用化学试剂全为分析纯。

溶液配置均使用去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 纳米零价铁/活性炭复合材料的制备 筛选颗粒大小为 90~150 μm 的活性炭为零价纳米铁的载体。材料合成步骤如下:将 2g 活性炭加入 30 mL 浓度为 1 mol/L 的氯化亚铁溶液。混合液置于摇床(25℃,150 r/min),经 24 h 吸附后,将活性炭过滤分离后烘干。再将 50 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaBH₄ 溶液缓慢滴加入上述烘干活性炭颗粒中。混合液搅拌均匀并置于摇床中反应 3 h 后,吸附的亚铁离子被 NaBH₄ 还原变成零价铁。还原反应如下



混合液经过滤分离,分离出的活性炭颗粒洗净、烘干后得到纳米零价铁/活性炭复合材料,并命名为 nZVI/AC。

2.2.2 纳米零价铁/活性炭对六氯苯去除的吸附等温研究 配置 100 mL 浓度分别为 1、6、15、30、50 和 100 mg/L 的 HCB 溶液,分别加入 0.15 g nZVI/AC 颗粒,调节溶液 pH 至 6.0。混合液置于摇床(25℃,150 r/min)反应 24 h 后,过滤分离。滤液中加入 20 mL 正己烷萃取 30 min 后取上层萃取液,分析溶液中六氯苯(HCB)的浓度。

2.2.3 pH 对纳米零价铁/活性炭去除六氯苯的影响 分别称取 0.15 g nZVI/AC 于 7 个锥形瓶后,加入 100 mL 浓度为 6.0 mg/L 的六氯苯溶液,溶液的 pH 分别用 2 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调至 3、5、6、7、8、9 和 11。混合液于室温下放入摇床振荡 24 h 后过滤分离。滤液经正己烷萃取后测定萃取液中 HCB 和可能的脱氯产物的浓度。

2.2.4 阴阳离子的存在对六氯苯的去除的影响 研究中分别探讨了阴离子如 HCO₃⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 以及阳离子如 Mg²⁺、Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 等的存在对 HCB 去除的影响。实验过程中将 0.15 g 活性炭加至 100 mL 含有 HCB 和阴离子钠盐或阳离子硫酸盐的溶液中。其中 HCB 浓度保持在 0.02 mmol/L (或 6.0 mg/L),而阴阳离子浓度则为 0.2~20 mmol/L。将混合液置于摇床(25℃,150 r/min)反应 24 h 后,过滤分离并用正己烷萃取 30 min,测定萃取液中 HCB 浓度。

2.2.5 化学分析和材料表征 HCB 和脱氯产物分析采用安捷伦 7890A-5975 气质联用仪(Agilent, 美国)。分析过程中选用不分流模式,1 μL 自动进样。注射器温度和检测器温度分别为 320℃ 和 350℃。升温程序设为:柱温 40℃,保持 5 min,以

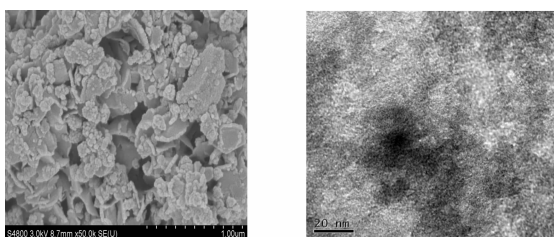
20℃ /min 升到 200℃, 然后以 5℃ /min 升到 250℃, 保持 2 min。

采用扫描电子显微镜 S4800 (哈希, 日本) 和高分辨透射电子显微镜 G20 (FEI, 美国) 对材料进行表征, 观察颗粒物的形态以及零价铁的分布。

3 结果与讨论

3.1 nZVI/AC 的表征

图 1 为 nZVI/AC 合成材料的扫描电镜和透射电镜图像。nZVI/AC 由于活性炭的作用, 铁的分布较分散(a), 零价铁附着在活性炭的孔径当中。而扫描电镜图像(b)中灰色部分为活性炭, 黑色部分为零价铁, 可以看出零价铁颗粒较细, 基本在纳米级别, 且较分散, 说明以活性炭为载体能有效对零价铁进行分散, 基本解决了零价铁颗粒本身易于团聚的问题。



(a) 扫描电镜

(b) 透射电镜

图 1 nZVI/AC 合成材料的扫描电镜和透射电镜图像

3.2 nZVI/AC 对 HCB 吸附平衡

图 2 为 nZVI/AC 对 HCB 的吸附等温线。平衡浓度越高, 吸附量越大。

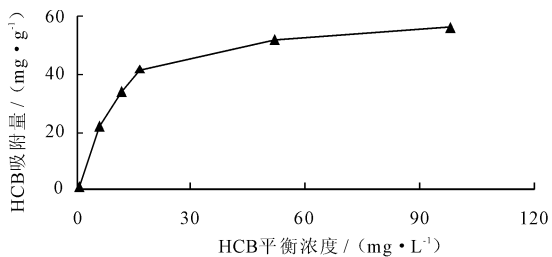


图 2 nZVI/AC 对 HCB 的吸附等温线

吸附等温实验结果分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行模拟。

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}bc_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 模型: } \log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

表 1 是两种模型的拟合结果。根据相关系数 (R^2), 等温吸附数据和 Langmuir 模型拟合度更高。

Langmuir 吸附模型假设被吸附的吸附质分子之间没有相互作用力, 吸附为单层吸附, 主要通过吸附剂表面与吸附质之间的化学键作用力, 也就是吸附主要为化学吸附。按照拟合结果, nZVI/AC 的最大吸附量为 59.52 mg/g。这要明显高于文献中报道的如活性炭 (30.00 mg/g)、粘土 (18.52 mg/g) 和零价铁 (32.62 mg/g) 的 HCB 吸附量^[14]。说明将纳米零价铁与活性炭结合所合成的材料吸附效果良好。

表 1 nZVI/AC 对 HCB 的吸附平衡参数

样品	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_f	n	R^2	Q_{\max}	b	R^2
nZVI/AC	16.60	0.10	0.79	59.52	0.26	0.99

3.3 pH 对 nZVI/AC 去除 HCB 的影响

图 3 为溶液 pH 对 nZVI/AC 去除 HCB 的影响。HCB 的去除效果在低 pH 时最好, pH 增加, 去除效果降低。Taha 和 Ibrahim 认为在低 pH 环境条件下, 零价铁表面的钝化铁氧化物膜被溶解破坏, 零价铁的活性增加, 对 HCB 去除有利^[15]。而 pH 高时, 被氧化的铁会以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式沉淀在材料表面, 从而会阻碍零价铁和污染物之间的接触, 导致去除率降低。

研究中还同时通过萃取的方式对吸附在材料表面的 HCB 以及其脱氯产物进行了分析。通过液相色谱-质谱分析得到的脱氯产物主要为四氯苯和三氯苯, 而基本检测不到一氯苯或苯的存在。说明在本研究所用的接触时间内, 不能将氯完全脱除。Shih 等^[16]用零价铁对地下水中 HCB 的去除实验也表明, 将氯完全脱除所需时间要几个月甚至超过一年之久。但通过脱除部分氯, 新的氯代产物毒性降低, 生化活性明显增加, 更容易用生物处理方法去除。

根据对脱氯产物的分析, 通过物料衡算, 比较了不同 pH 条件下被吸附去除的 HCB 和被脱氯去除 HCB。结果也包含在图 3 中。随着 pH 增加, 脱氯部分所占比例逐渐减少。这是由于在不同 pH 条件下, 零价铁材料的活性程度不同有关。低 pH, 零价铁活性炭高, 脱氯效果好。同脱氯相比, HCB 的吸附受 pH 的影响较小, pH 从 3 升至 11, HCB 吸附部分占总去除保持在 21% ~ 27%, 说明 pH 对吸附的影响较小。

3.4 无机离子的存在对 nZVI/AC 去除 HCB 的影响

水中无机离子的存在不可避免。因此, 研究水

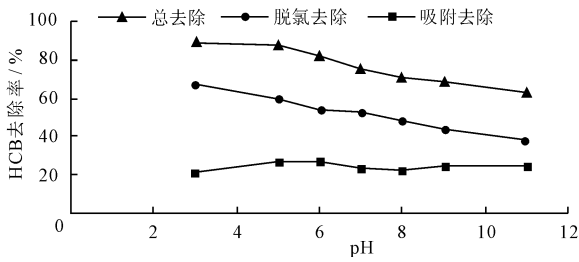
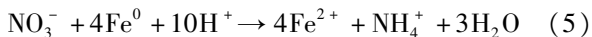
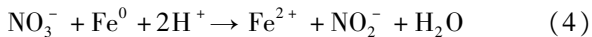


图3 pH对HCB的去除率以及对HCB脱氯和吸附的影响
中常见阴阳离子的存在对nZVI/AC去除HCB的影响对探讨nZVI/AC的实际应用有很大的参考价值。

图4为阴离子 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对HCB去除的影响。 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对HCB去除的影响效果基本相同。在低浓度时,浓度增加,HCB去除效果增加,也就是说,这些离子的存在对HCB去除有一定的促进作用。而当离子浓度大于2 mmol/L以后,离子浓度进一步增加,效果变化不明显。Le等^[17]认为低浓度的 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 能促进零价铁的氧化腐蚀,增加零价铁和HCB之间的电子传递,对脱氯有利。而 HCO_3^- 浓度过高,氧化后产生的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 会与 HCO_3^- 离子等形成铁的碳酸盐沉淀,反而会产生一定的抑制作用^[18]。高浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 存在会使零价铁腐蚀过快,产生铁氧化物或氢氧化物沉积,影响零价铁和HCB的接触反应。因此,浓度再增加,HCB去除效果增加不明显。 NO_3^- 则对HCB有明显的抑制作用,离子浓度增加,HCB去除率降低。这可能是由于 NO_3^- 本身能与零价铁反应被还原(反应(4)和(5)),生成 NO_2^- 或 NH_4^+ ^[19]。



NO_3^- 与HCB产生竞争作用,影响了HCB脱氯,导致去除率降低。因此,在使用nZVI或nZVI/AC对水中HCB进行去除时,要对其中的 NO_3^- 进行监测,以免影响HCB的去除效率。

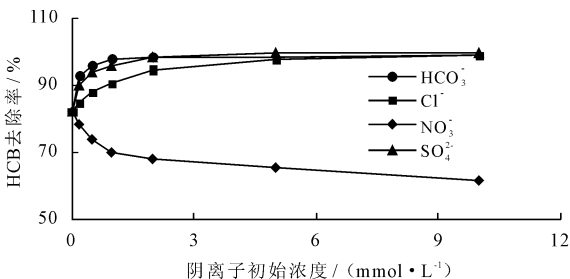
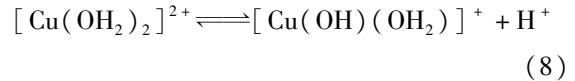
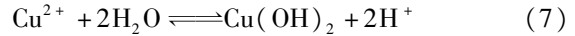


图4 共存阴离子对HCB去除的影响

阳离子选择了 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 。图5为不同浓度的阳离子对HCB去除的影响。从图中可以看出, Mg^{2+} 的存在对HCB去除基本没有影响。 Mg^{2+} 的标准氧化还原电位为-2.37V,远低于 Fe^{2+} 的-0.44V,因此, Mg^{2+} 不会影响铁的氧化还原。 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 则均对HCB的去除有利。从对溶液pH的监测看, Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的增加会使溶液pH降低。pH降低主要是由于 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 在水中发生一系列的水解反应。如反应式(6)~(8)所示。



而根据pH对nZVI/AC去除HCB的影响可以看出,低pH对HCB去除有利。除了 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 对溶液pH的改变引起对HCB效果改变外,由于 Cu^{2+} 的氧化还原电位为+0.34V,高于 Fe^{2+} 的-0.44V。因此, Cu^{2+} 可能被还原生成零价铜。Karabelli等认为零价铜与零价铁形成一个双金属催化氧化剂,更有利于脱氯反应的发展^[20]。

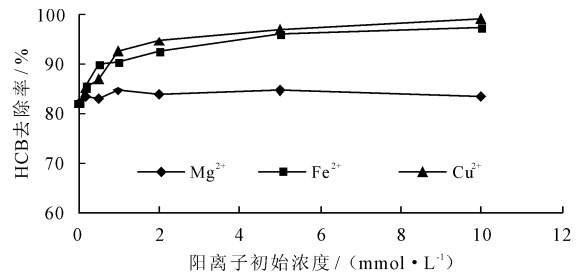


图5 共存阳离子对HCB去除的影响

4 结语

本文研究了纳米零价铁和活性炭复合材料(nZVI/AC)对难生物降解的六氯苯(HCB)的去除能力和影响因素。HCB的吸附等温线的研究结果表明,HCB的等温吸附过程更符合Langmuir吸附过程,即HCB的吸附为单层化学吸附为主,最大吸附能力达到59.52 mg/g,跟其他材料如活性炭或粘土等相比有一定的竞争能力。

溶液的pH值、水中其他阴阳离子的存在都会影响HCB的去除效率。pH低对吸附有利。从对不同pH条件下脱氯和吸附对HCB去除的贡献比较可以看出,低pH对脱氯有利,而吸附则基本不受pH变化的影响。无机阴阳离子对HCB的去除效果

与离子对溶液 pH、零价铁的氧化还原性质的影响有关。 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 能促进零价铁腐蚀, 而 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的存在会改变溶液的 pH, 这些都对 HCB 的去除有利。 NO_3^- 则与 HCB 产生竞争反应, 对 HCB 的去除有干扰作用。而 Mg^{2+} 则既不会改变溶液的 pH 特性, 对零价铁的氧化还原反应也没有显著影响, 因此, 它的存在对 HCB 去除没有作用。本研究的结果对于纳米零价铁的应用有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] 刘辉, 姜林, 王琪, 等. 六氯苯微生物降解研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2013, 35(1): 86–92.
- [2] Middeldorp P J M, De Wolf J, Zehnder A J B, et al. Enrichment and properties of a 1,2,4-trichlorobenzene dechlorinating methanogenic microbial consortium [J]. Applied and Environment Microbiology, 1997, 63(4): 1225–1229.
- [3] 徐红燕, 周仕林, 陶红, 等. 废水中邻苯二甲酸酯降解的研究进展 [J]. 上海理工大学学报, 2010, 32(5): 418–422.
- [4] Tong Man, Yuan Songhu. Physiochemical technologies for HCB remediation and disposal: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229–230: 1–14.
- [5] 曾宪委, 刘建国, 聂小琴. 基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究 [J]. 环境科学, 2003, 34(1): 182–187.
- [6] Li T, Farrell J. Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes [J]. Environment Science and Technology, 2000, 34(1): 173–179.
- [7] 廖娣劫, 杨琦, 李俊錡. 零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 [J]. 环境科学, 2012, 33(2): 469–475.
- [8] 何丹丹, 金晶, 路遥, 等. 纳米铁粉燃烧特性研究 [J]. 上海理工大学学报, 2012, 34(1): 88–92.
- [9] Petala E, Dimos K, Douvalis A, et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261(15): 295–306.
- [10] Kim S A, Kamala-Kannan S, Lee K J, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217: 54–60.
- [11] Shih Y H, Hsu C Y, Su Y F. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect and degradation mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 76(3): 268–274.
- [12] Liu Yueqiang, Phenrat T, Lowry G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H_2 evolution [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(22): 7881–7887.
- [13] Lien H L, Jhuo Y S, Chen Lihua. Effect of heavy metals on dechlorination of carbon tetrachloride by iron nanoparticles [J]. Environmental Engineering Science, 2007, 24(1): 21–30.
- [14] Farrell J, Kason M, Melitas N, et al. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. Environmental Science Technology, 2000, 34(3): 514–521.
- [15] Taha M R, Ibrahim A H. Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(1): 1–8.
- [16] Shih Y H, Chen Mengyi, Su Y F. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: Effects of copper, nickel, and ferric cations [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105(1–2): 24–29.
- [17] Le C, Wu J H, Deng S B, et al. Effect of common dissolved anions on the reduction of para-chloronitrobenzene by zero-valent iron in groundwater [J]. Water Science Technology, 2011, 63(7): 1485–1490.
- [18] Klausen J, Vikesland P J, Kohn T, et al. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Solution composition effects on reduction of organohalides and nitroaromatic compounds [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(6): 1208–1218.
- [19] Li Fangbai, Wang Xugang, Li Yongtao, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321(2): 332–341.
- [20] Karabelli D, Üzümlü 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]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4758–4764.