

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

硫掺杂零价铁去除Cr(VI)的机理及环境影响因素

刘丽, 梁乐缤, 时悦, 王小治, 封克, 王圣森

引用本文:

刘丽,梁乐缤,时悦,等.硫掺杂零价铁去除Cr(VI)的机理及环境影响因素[J].农业环境科学学报,2021,40(5):1079-1087.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1225

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽,李雪,寇志健,王军强,尚小清,陈超 农业环境科学学报.2021,40(4):866-875 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156

Cr(Ⅶ)和Cr(Ⅲ)在改性秸秆吸附剂上的同步快速解吸方法及应用

王镇乾,曹威,刘淑坡 农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1218-1224 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0147

Na2S208、H2O2在氧化处理石油污染土壤中的持续有效性研究

杨冰,陈坷铭,李沁蔓,刘宇程 农业环境科学学报.2019,38(10):2377-2385 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0718

沸石--纳米零价铁的制备及其对溶液中Cu2+的吸附研究

王顺利, 王秀红, 周新初, 艾晓杰, 邱江平, 李银生 农业环境科学学报. 2017, 36(3): 583-590 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1209

高锰酸钾氧化-电动强化修复Cr(Ⅲ)污染土壤

孟凡生, 聂兰玉, 薛浩, 张道萍 农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1125-1131 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1434



关注微信公众号,获得更多资讯信息

农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

刘丽,梁乐缤,时悦,等. 硫掺杂零价铁去除 Cr(VI)的机理及环境影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1079–1087. LIU Li, LIANG Le-bin, SHI Yue, et al. Sulfidation enhanced Cr(VI) reduction by zerovalent iron under different environmental conditions: A mechanistic study[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5): 1079–1087.



硫掺杂零价铁去除Cr(\I)的机理及环境影响因素

刘丽,梁乐缤,时悦,王小治,封克,王圣森*

(扬州大学环境科学与工程学院,江苏 扬州 225127)

摘 要:为提高对六价铬[Cr₂O⁺,Cr(Ⅵ)]的去除能力,采用硫代硫酸钠对零价铁(ZVI)进行改性。采用吸附实验研究所制备的硫化 零价铁(S-ZVI)在不同环境条件下对溶液中Cr(Ⅵ)的去除能力,结合对材料的表征分析,探讨了S-ZVI去除Cr(Ⅵ)的机理。结果 表明:硫掺杂后形成FeS、并覆盖在ZVI表层,所得S-ZVI的表面积约为ZVI的2倍。硫化改性有效地提高了材料对水体中Cr(Ⅵ) 的吸附和还原能力。在pH为3时的吸附数据更符合准二级动力学模型和Langmuir吸附等温模型,其中S-ZVI对Cr(Ⅵ)的去除量 约为ZVI的3倍。反应后材料的解吸实验和XPS分析显示Cr(Ⅵ)大部分被还原为Cr(Ⅲ),并进一步被吸附沉淀。硫化改性提高 了ZVI的导电能力,从而提高了ZVI在Cr(Ⅵ)还原过程中的电子传递速率。低pH值和高温更有利于两种吸附剂对Cr(Ⅵ)的去 除,而腐植酸(HA)抑制Cr(Ⅵ)的去除。因此,S-ZVI对Cr(Ⅵ)的去除包括还原、吸附和共沉淀机制,S-ZVI较好的性能可能与其 良好的电化学特性和较大的表面积有关。

关键词:硫化零价铁;Cr(VI);电化学;电子传递

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)05-1079-09 doi:10.11654/jaes.2020-1225

Sulfidation enhanced Cr(VI) reduction by zerovalent iron under different environmental conditions: A mechanistic study

LIU Li, LIANG Le-bin, SHI Yue, WANG Xiao-zhi, FENG Ke, WANG Sheng-sen*

(School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Pristine zerovalent iron (ZVI) was sulfidated with sodium thiosulfate to improve its hexavalent chromium $[Cr_2O_7^{2-}, Cr(\mathbf{N})]$ removal capacity. The resulting sulfidated ZVI(S–ZVI) was tested for Cr(\mathbf{N}) sorption under different environmental conditions and then characterized using spectral techniques. The results showed that S–ZVI composites comprised the ZVI core surrounded by a FeS_x shell, and the surface area was almost doubled relative to pristine ZVI. Sulfidation improved Cr(\mathbf{N}) sorption and reduction compared with ZVI, demonstrated in batch sorption experiments. The sorption data at a pH of 3 were better fitted with the second–order kinetics model and Langmuir isotherm model, revealing that Cr(\mathbf{N}) removal by S–ZVI was approximately three times that of ZVI. Desorption and XPS of exhausted sorbents clearly showed that Cr(\mathbf{N}) was dominantly reduced to Cr(\mathbf{M}), which was further adsorbed and precipitated on the sorbent surfaces. Sulfidation significantly increased the electrical conductivity of ZVI, thus improving its electron transfer rate during Cr(\mathbf{N}) removal. To conclude, Cr(\mathbf{N}) removal by S–ZVI invoke reduction, adsorption, and coprecipitation mechanisms, and the better performance of S–ZVI is likely ascribed to favorable electrochemical properties and a larger surface area.

Keywords: sulfidated zerovalent iron; Cr(VI); electrochemical; electron transfer

收稿日期:2020-10-25 录用日期:2021-01-11

作者简介:刘丽(1996—),山东青岛人,硕士研究生,主要从事环境材料制备及其对水中重金属去除方面的研究。E-mail:1873709360@qq.com *通信作者:王圣森 E-mail:wangss@yzu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41977117,41771349);2020年度扬州大学"青蓝工程"中青年学术带头人支持计划;2019年度扬州大学高端人才支持计划(拔尖人才成长计划)项目;扬州大学大学生科技创新基金项目(X20190527)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41977117, 41771349); The Qing Lan Project of Yangzhou University (2020); The High-level Talent Support Plan of Yangzhou University (2019); The Science and Technology Innovation Fund Project of Yangzhou University Students(X20190527)

1080

铬(Cr)被广泛应用于冶金、颜料以及制革等行 业,其常见价态为三价[Cr(Ⅲ)]和六价[Cr(Ⅵ)]^{□1}。由 于Cr(Ⅵ)活性高且具有强氧化性,对环境和人类健 康造成了极大的危害,因此对Cr(Ⅵ)的还原固定研 究具有重要意义^[2]。

零价铁(ZVI)作为一种还原剂,具有很强的电子 贡献能力以及高反应活性,已被广泛用于各种环境污 染物的去除,但ZVI的高表面能及磁特性导致其容易 发生团聚沉降⁽³⁾,降低了ZVI反应能力;此外ZVI还易 与水发生钝化反应形成钝化层⁽⁴⁾,使其在反应过程中 的活性逐渐降低,电子传递能力减弱,限制了ZVI的 应用范围。与ZVI相比,硫化亚铁(FeS)具有更好的 疏水性、较大的比表面积和较强的电子传递能力,对 污染物的去除效果相对持久^[5],但自身没有磁性,不 利于回收。因此,将ZVI与FeS复合可提高ZVI的分 散性和电子传递能力。FeS较好的疏水性可以降低ZVI 与水反应造成的钝化损失,使硫化零价铁(S-ZVI)复 合材料能与水中的Cr(VI)充分接触;FeS的还原性可 协同提高ZVI的电子传递能力,进而提高复合材料对 Cr(VI)的去除性能^[6],同时也具备较好的磁响应性^[5]。

S-ZVI常用的合成方法是在湿法合成ZVI的过 程中加入硫源(硫代硫酸钠、硫化钠、连二亚硫酸钠 等),硫化物腐蚀ZVI表层并在表面形成一层 FeS、壳。 根据合成过程中硫源的添加顺序可分为前置合成法 和后置合成法。前置合成法是指将硫源和硼氢化物 混合在一起还原溶液中的铁源(二价或三价铁离子) 形成ZVI和FeS_x混合物;后置合成法是指用硼氢化钠 把铁源还原为ZVI后加入硫源最终合成FeS。包裹的 ZVI。目前S-ZVI的制备大多采用常规液相前置还原 法,硫源多采用硫化钠或连二亚硫酸钠。但硫化钠有 较强的吸湿性使合成的材料不易储存,连二亚硫酸钠 在合成过程中会过多地消耗 ZVI,导致改性后的材料 反应性降低四,因此,选择一种稳定有效的硫源能极 大提高S-ZVI的应用价值。与两者相比,硫代硫酸钠 更稳定且廉价易得,而后置合成法制备的材料形貌更 加均匀^[8]。目前对硫代硫酸钠后置合成S-ZVI,并从 电化学等角度探究硫化改性对 ZVI还原 Cr(VI)性能 的增强机理研究却鲜有报道。

因此,本研究以硫代硫酸钠为硫源,通过后置合 成法制备S-ZVI,比较了其与ZVI的形貌及化学组成, 以及在水溶液中去除Cr(VI)的性能差异,同时研究 了pH、腐植酸(HA)和温度等条件对两者去除Cr(VI) 性能的影响,并从电化学等角度探究了两者在去除能 力方面存在差异的机理,进一步阐明S-ZVI对Cr(VI)的去除机制,为S-ZVI的合成应用提供了理论支撑与思路创新。

1 材料与方法

1.1 试剂

硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、六水合三氯化铁(FeCl₃· 6H₂O)、硼氢化钠(NaBH₄)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H₂SO₄)、磷酸 (H₃PO₄)、丙酮(C₃H₆O)、1,5-二苯基碳酰二肼、邻菲 罗啉(C₁₂H₈N₂)、盐酸羟胺(ClH₄NO)、乙酸钠 (CH₃COONa)、硫酸铁铵[NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O]、腐植 酸(HA)、无水乙醇、氯化钾(KCl)、铁氰化钾[K₃Fe (CN)₆]、Nafion 试剂均为分析纯;溶液配制及材料制 备过程中均采用去离子水。

1.2 S-ZVI及ZVI的制备方法

ZVI材料制备:取25 mL 0.1 mol·L⁻¹的 FeCl₃·6H₂O 溶液于250 mL锥形瓶中,持续通氩气20 min后,取30 mL 0.3 mol·L⁻¹ NaBH₄在超声条件下逐滴加入到锥形瓶中,在滴加结束后继续超声30 min,由此得到含 ZVI颗粒的悬浊液。

S-ZVI材料制备:以上述相同的步骤制得ZVI溶液,取2.5 mL 0.1 mol·L⁻¹的Na₂S₂O₃溶液逐滴加入到制得的ZVI悬浊液中,超声30 min,整个反应过程持续通入氩气,由此得到含S-ZVI颗粒的悬浊液。

用去离子水以及无水乙醇(体积比2:1)对两种 液体中所形成的黑色固体颗粒进行多次洗涤后,置于 真空干燥箱中,在60℃下干燥12h,研磨即可分别制 备ZVI和S-ZVI。

1.3 S-ZVI及ZVI的表征

采用扫描电子显微镜(S-4800II)(SEM)和场发射 透射电镜(Tecnai G2 F30)(HRTEM)观察材料形貌和 表面元素分布;X射线粉末衍射仪(D8-ADVANCE) (XRD)分析ZVI和S-ZVI的晶体结构;比表面积及孔 径分析仪(ASAP 2460)对两种材料的比表面积、孔径 和孔容进行测定;振动样品磁强计(VSM-EV7)测定材 料的磁化强度;光电子能谱仪(ESCALAB-250)(XPS) 分析材料表面元素价态;纳米粒度电位测试仪(Zetasizer Nano ZS90)测定材料的Zeta电位。

1.4 S-ZVI及ZVI的吸附能力测定

1.4.1 吸附实验

配制 100 mg·L⁻¹Cr(Ⅵ)溶液,用1 mol·L⁻¹NaOH 或 HCl 调节 pH 至(3.00±0.02)。称取 0.01 g ZVI、 S-ZVI材料分别置于25 mL离心管中,并加入10 mL $100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 的 Cr(\mathbb{N})溶液。在室温条件下进行气浴 振荡24h后,用0.45 µm滤膜进行过滤,测定滤液中 的Cr(VI)浓度。

Cr(M)去除量 Q_e 由公式(1)计算:

$$Q_{\rm e} = \left(C_0 - C_{\rm e} \right) V/m \tag{1}$$

式中: Q_e 为最大吸附量, mg·g⁻¹; C_0 为初始浓度, mg· L^{-1} ; C_e 为平衡浓度, mg·L⁻¹; V为溶液体积, mL; m为材 料质量,g。

1.4.2 解吸实验

利用磁吸法收集反应后的材料,用去离子水冲洗 后加入10 mL 1.5 mol·L⁻¹的 HCl¹⁹, 室温气浴振荡12 h,对被吸附的Cr(Ⅵ)进行解吸,解吸液过0.45 μm滤 膜后收集待测。

1.4.3 pH值、HA和温度对去除Cr(VI)性能的影响

分别调节反应初始pH值为2、3、4、5、6、7、9, Cr(VI)初始浓度为10、25、50、75、125、175 mg·L⁻¹,反 应溶液 HA浓度为0和50 mg·L⁻¹,反应温度分别为 20、30、40、50 ℃;研究 pH 值、HA 和温度对 ZVI 和 S-ZVI去除及还原Cr(VI)性能的影响。以上实验反应 时间为24 h。计算 Q_{eo}

1.4.4 吸附动力学实验

配制100 mg·L⁻¹Cr(VI)溶液,用1 mol·L⁻¹ NaOH 或HCl调节pH至(3.00±0.02)。称取0.01gZVI、S-ZVI 材料分别置于25 mL离心管中,并加入10 mL 100 mg· L^{-1} 的 Cr(\mathbf{M})溶液。将混合液置于室温气浴振荡,在 5、10、15、30、60、120、240、480、720、1 440 min 取样, 过 $0.45 \,\mu m$ 滤膜测定滤液中Cr(M)的浓度。

分别选用准一级动力学模型(公式2)、准二级动 力学模型(公式3)对两种材料吸附Cr(VI)达到平衡 时的数据进行拟合:

$$q_{t} = q_{e} \left(1 - e^{-k_{t} t} \right) \tag{2}$$

$$q_{t} = q_{e}^{2} k_{2} t / (1 + q_{e} k_{2} t)$$
(3)

式中:q.和q。分别为t时刻和平衡时材料的吸附量, mg·g⁻¹;k₁为准一级动力学方程的反应速率常数, min⁻¹;k₂为准二级动力学方程的反应速率常数,mg· $g^{-1} \cdot min^{-1}$

1.4.5 等温吸附实验

在25 mL的离心管中分别加入10 mL初始浓度 为10、25、50、75、125、175 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,调节 初始pH为(3.00±0.02)。然后在每个离心管中分别加 入 0.01 g ZVI、S-ZVI 材料, 室温下气浴振荡 24 h, 振 荡结束后用0.45 μm滤膜过滤,测定滤液中Cr(Ⅵ) 的浓度。

分别用 Freundlich 模型(公式4)和 Langmuir 模型 (公式5)对材料去除Cr(VI)的数据进行等温模型分析:

$$\frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm e}} = \frac{1}{K_{\rm L}Q_{\rm m}} + \frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm m}} \tag{4}$$

$$\ln Q_e = \ln K_t + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{5}$$

式中:C_e为平衡时的溶液浓度,mg·L⁻¹;K_f为Freundlich 常数,mg^{1-1/n}·L^{1/n}·g⁻¹;K_L为Langmuir常数,L·mg⁻¹;n为 Freundlich模型参数; Qm为最大吸附量, mg·g⁻¹。

如无特别说明,上述吸附试验均在pH为(3.00± 0.02)的条件下进行,材料投加量均为1g·L⁻¹,滤液的 Cr(W)浓度均采用二苯碳酰二肼分光光度法测量,总 Cr浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 7300DV, USA)测定, Fe(Ⅱ)浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定。所有实 验均设置3次平行重复。

1.4.6 电化学测试

利用电化学工作站(CHI660E)三电极体系进行 电化学分析,体系包括工作电极(直径3.0 mm的玻碳 电极)、参比电极(Ag/AgCl)和对电极(铂电极)。其中 工作电极制备方法如下:取4 mg材料分散于1 mL分 散剂[含 50 µL 0.5%(wt) Nafion 试剂和 950 µL 乙醇] 超声 30 min,然后移取 40 μL 悬浮液滴于玻碳电极 上,室温风干后进行测试。

采用Tafel腐蚀曲线探究材料电子传递速率,其 电位范围为-1.2~0 V,扫描速率为0.01 V·s⁻¹。该测试 的电解液为100 mg·L⁻¹ Cr(Ⅵ)溶液。

采用电化学阻抗谱(EIS,即Nyquist曲线)探究材 料的导电能力,频率范围为0.01~10⁵Hz。该测试的电 解液为5 mmol·L⁻¹ K₃Fe(CN)₆和0.1 mmol·L⁻¹ KCl,磷 酸缓冲液调节电解液 pH=7。

1.5 数据处理

采用Excel 2013、Origin 8.5软件进行数据分析和 绘图;使用JADE 6.0进行XRD结果分析。

结果与讨论 2

2.1 ZVI与S-ZVI的表征

2.1.1 ZVI与S-ZVI的XRD特征峰分析

由图1可知,ZVI与S-ZVI在2θ=44.5°处均出现 ZVI的特征峰,但未出现铁氧化物的特征峰,说明所合 成的两种材料中铁氧化物含量很少或结晶度较低^[10]。 ZVI与S-ZVI的XRD衍射峰相比,后者衍射峰变宽,表

www.ger.org.cn



图 1 ZVI与S-ZVI的XRD衍射图 Figure 1 XRD spectra of ZVI and S-ZVI

明硫掺杂形成的复合材料结晶度可能相应降低^[11]。 2.1.2 两种材料的形貌特征

扫描电镜结果(图2)显示,ZVI呈椭圆形或圆球 形,且大部分颗粒团聚成链状结构,这主要归因于 ZVI颗粒固有的磁相互作用以及较高的表面能;硫 化改性后的S-ZVI材料呈片状结构,与链状结构的 零价铁相比,空间稳定性增强^[12],这与前人的研究结 果一致。



图 2 ZVI与S-ZVI的SEM图(×30 000倍) Figure 2 SEM images of ZVI and S-ZVI(×30 000 times)

2.1.3 S-ZVI颗粒元素组成分析

采用透射电镜对 S-ZVI 的颗粒元素组成分析结 果(图3)显示,颗粒含有 Fe、S、O元素,并且硫化改性 使 S-ZVI颗粒内部或表面形成了 FeS,,这与 XRD零价 铁衍射峰强度减弱的结果一致(图1)。由此证实, ZVI经过硫化改性成功制备 S-ZVI。

2.1.4 磁滞曲线分析

ZVI和S-ZVI的磁场强度如图4所示,ZVI的最大 饱和磁化强度为48.94 emu·g⁻¹,大于S-ZVI的最大饱 和磁化强度38.63 emu·g⁻¹,这是因为硫修饰后的ZVI 表面形成了一层磁性较弱的FeS_x化物,使其磁性降 低^[13],这与前人研究结果一致。此外,两种材料的矫 顽力和剩磁较小,磁滞回线较窄,这些均符合软磁材



图 3 S-ZVI的场发射透射电镜图和O、S、Fe元素的映射图像 Figure 3 HRTEM images of S-ZVI and the corresponding elemental mapping of O,S,Fe



Figure 4 Magnetization curves of ZVI and S-ZVI

料的特征^[14]。因此,利用外部磁场可较易实现两种材料与溶液分离。

2.1.5 氮气吸脱附曲线分析

由图 5(a)可知,两种材料的氮气吸脱附等温线 均呈Ⅳ型等温曲线,表明材料中存在介孔^[11]。由孔径 分布[图 5(b)]可知,两种材料以介孔为主。表1显示, S-ZVI的比表面积(65.95 m²·g⁻¹)明显高于ZVI的比表 面积(34.78 m²·g⁻¹),这是因为硫化改性后,材料表面 形成了片状 FeS.化物,减少了颗粒聚集的同时也使表 面结构更加粗糙,从而大幅增大了材料的比表面积, 有利于对 Cr(Ⅵ)的表面吸附^[15]。

2.1.6 电化学分析

ZVI和S-ZVI对Cr(VI)的还原能力与材料自身的电子传递能力有关。采用电化学阻抗谱(Nyquist

曲线)对两种材料进行了导电能力分析(图 6a),结果 表明,S-ZVI有更小的曲线半径,这说明 S-ZVI的导 电能力更好^[16],更有利于电子转移。由Tafel腐蚀曲 线(图 6b)可知,S-ZVI的腐蚀电位明显低于ZVI,表明 S-ZVI在Cr(VI)还原过程中具有更大的电子传递速 率^[17-18],这与Nyquist曲线结果相对应,因此理论上S-ZVI对Cr(VI)的还原能力明显强于ZVI。

2.2 ZVI与S-ZVI对Cr(VI)的去除效果

由图7可知,在pH=3条件下,硫化改性后的S-ZVI的Cr(VI)去除能力(29.97 mg·g⁻¹)大约为ZVI对Cr(VI)去除能力(11.06 mg·g⁻¹)的3倍。解吸实验表明,ZVI与S-ZVI均对Cr(VI)具有较好的还原能力,相对应的Cr(III)还原量分别为9.18 mg·g⁻¹和24.87 mg·g⁻¹,占Cr(VI)总去除量的83.00%和82.98%。可见,还原作用是ZVI与S-ZVI去除Cr(VI)的主要机制,这可能归因于S-ZVI比ZVI更高的电子传递速率^[19]。

由 ZVI与 S-ZVI随时间对 Cr(VI)的去除效果图 (图8)可知,两种材料在前 120 min 的吸附过程中表 现出更大的吸附速率,而后趋于平缓并达到吸附平 衡。由表 2 中的拟合参数(*R*²)可得,准二级动力学模 型对反应过程的描述更为贴切,说明材料对 Cr(VI) 的吸附属于化学吸附过程^[20]。吸附等温线(图9)表 明,两种材料的吸附过程更符合 Langmuir模型,即属 于单层吸附^[21],由等温实验拟合参数(表3)可知,两者 最大吸附量分别为 12.28 mg·g⁻¹和 31.48 mg·g⁻¹,与实

表1 ZVI与S-ZVI的比表面积、平均孔尺寸和平均孔容积

Table 1	Surface area, average pore size and pore volume of
	ZVI and S–ZVI

** *1	比表面积	总孔体积	平均孔径
1/1 /f-1 Materials	Specific surface	Pore volume/	Average pore
Materiais	$area/(m^2 \cdot g^{-1})$	$(cm^{3} \cdot g^{-1})$	size/nm
ZVI	34.78	0.07	8.26
S-ZVI	65.95	0.10	7.38









图6 ZVI与S-ZVI的电化学阻抗(EIS)和Tafel腐蚀曲线



www.aer.org.cn



图7 反应后ZVI与S-ZVI材料Cr(VI)解吸实验

Figure 7 Desorption of Cr(VI) for spent ZVI and S-ZVI



图8 吸附动力学模型拟合

Figure 8 Adsorption kinetics and fitted models

表2 ZVI与S-ZVI去除Cr(VI)的动力学模型拟合参数

Table 2 Adsorption kinetics parameters of Cr($\ensuremath{\mathbb{N}}$)

by ZVI and S-ZVI

材料 Materials ⁻	准一级动力学模型参数 Pseudo-first-order kinetics model parameters			准二级动力学模型参数 Pseudo-second-order kinetics model parameters		
	K_1/\min^{-1}	$q_e/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	R^2	$\frac{K_2}{(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1})}$	$q_e/ \ (\mathrm{mg} \! \cdot \! \mathrm{g}^{-1})$	R^2
ZVI	0.12	10.93	0.95	0.01	11.42	0.99
S-ZVI	0.04	27.93	0.96	0.002	29.90	0.99

际值无明显差异。

2.3 环境因素对ZVI和S-ZVI吸附能力的影响

2.3.1 pH对ZVI和S-ZVI吸附能力的影响

溶液的初始pH是影响ZVI的腐蚀速率、电子传 递能力以及Cr(VI)在水中存在形态的重要因素之 一^[10]。随着pH的增大,两种材料对Cr(VI)的去除率 均呈下降趋势,pH=2时,ZVI与S-ZVI对Cr(VI)的去 除量最高(图10a),分别为51.41 mg·g⁻¹和135 mg·g⁻¹, 可能是因为低pH下溶液中浸出Fe(II)浓度增加(图



农业环境科学学报

第40卷第5期

Figure 9 $\,$ Cr($V\!I$) adsorption isotherms and fitted models for ZV1 and S–ZV1

表3 ZVI与S-ZVI去除Cr(VI)的吸附等温模型拟合参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of $Cr(\,V\!I\,)$ by ZVI and S-ZVI

材料 Materials	Langmuir 参数 Langmuir parameters			Freundlich 参数 Freundlich parameters		
	$\frac{K_{\rm L}}{(\rm L \cdot mg^{-1})}$	$\begin{array}{c} Q_{\rm m} / \\ ({\rm mg} \! \cdot \! {\rm g}^{\text{1}}) \end{array}$	R^2	$\frac{K_{\mathrm{f}}}{(\mathrm{mg}^{\mathrm{1-1/n}}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{L}^{\mathrm{1/n}}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1})}$	1/n	R^2
ZVI	0.57	12.28	0.99	7.35	0.11	0.98
S-ZVI	0.57	31.48	0.98	15.36	0.15	0.90

10b)。当溶液 pH 提高到 3 时,浸出 Fe(Ⅱ)量迅速趋 近于0,而两种材料对 Cr(Ⅵ)的去除量也均呈下降趋 势,这说明溶液中 Fe(Ⅱ)的浸出可促进 Cr(Ⅵ)的还 原(图 10b)。溶液 pH=5~9时,ZVI对 Cr(Ⅵ)的去除量 (3.05~1.97 mg·g⁻¹)大幅降低,这是因为碱性条件下, ZVI表面发生钝化生成氢氧化铁沉淀,导致反应活性 降低^[22]。S-ZVI在 pH=5~9范围内仍保持更好的反应 活性,对 Cr(Ⅵ)的去除能力为 ZVI的 5.21~6.23 倍,说 明 S-ZVI可在更宽 pH范围内实现 Cr(Ⅵ)的去除。考 虑到浸出的 Fe(Ⅱ)会对环境造成潜在的二次污染^[23], 故后续实验均在 pH=3 的条件下进行。

通过测定 ZVI与S-ZVI在溶液不同初始pH值条 件下的Zeta电位(图11),进一步探究了初始pH值对 两种材料去除Cr(VI)能力的影响。结果表明,ZVI与 S-ZVI的等电点(pHpc)分别为5.5和6.9,因此当反应 体系的pH=3时,两种材料以正电荷为主,可通过静电 作用对Cr(VI)进行吸附¹¹⁷¹。

2.3.2 HA对ZVI和S-ZVI吸附能力的影响

HA 是土壤和水环境中常见的有机质,可能会吸附在材料表面从而对 Cr(Π)的去除产生影响¹²⁴。HA (50 mg·L⁻¹)的存在对两种材料去除 Cr(Π)及还原







图 11 ZVI与S-ZVI不同pH的Zeta电位

Figure 11 Zeta potentials of ZVI and S–ZVI at different initial pH

Cr(Ⅲ)的能力均有明显的抑制作用(图 12a),这是因为HA自身的电负性使其可以被ZVI和S-ZVI吸附, 从而通过与Cr(Ⅵ)竞争材料表面的吸附位点或通过 与HCrO₄之间的静电斥力影响材料对Cr(Ⅵ)的吸 附^[12],并阻碍部分电子转移^[5]。

2.3.3 温度对ZVI和S-ZVI吸附能力的影响

不同温度下 Cr(Ⅵ)的吸附实验表明(图 12b), 两种材料对 Cr(Ⅵ)的去除量随温度的升高而明显 增大。反应温度从 20 ℃增加至 50 ℃时, S-ZVI 对



Figure 12 Effect of HA and temperature on the removal of Cr(VI)by ZVI and S–ZVI

Cr(VI)的去除量显著提高了38.7%,ZVI也有类似趋势(图12b)。由此可见,ZVI与S-ZVI对Cr(VI)的去除是一个吸热反应,升高温度可以提高材料对污染物的去除能力^[12],这与前人的研究结果一致。

2.4 S-ZVI去除Cr的反应机理

为了探究反应机理,对反应前后S-ZVI材料进行 了 XPS 图谱分析,结果见图 13。由材料反应前后的 XPS元素组成对比分析(图13a)可知,反应后Cr被吸 附在材料表面。Fe 2p 分峰拟合(图 13b)表明,在 709.5 eV 处出现的衍射峰对应为 Fe(Ⅱ)的特征峰^[25], 其含量约占材料表面Fe元素总量的25.8%;在708.12 eV处出现的衍射峰对应为ZVI的特征峰[25],约占材料 表面Fe元素总量的1%。S2p分峰拟合(图13c)表 明,在161.3 eV 处出现的衍射峰对应为S(-II)的特征 峰^[26],约占材料表面S元素总量的37.3%,表明硫主要 以FeS的形式覆盖在材料表面。根据反应前后Fe 2p 的分峰谱图(图13b)发现,反应过后,ZVI的特征峰消 失, Fe(Ⅱ)由 25.8% 减少为 20.2%, Fe(Ⅲ)-S则由 22.7% 增加为 33.2%, FeOOH 的含量由 50.5% 增加为 56.6%。这些结果表明FeS_x中的Fe(Ⅱ)与ZVI可作为 还原剂还原Cr(VI),其自身被部分氧化成铁氧化物。

www.aer.org.cn



图 13 S-ZVI与Cr(VI)反应后的XPS图谱 Figure 13 XPS spectra of Cr(VI)-laden S-ZVI

根据反应前后 S 2p 的分峰谱图(图 13c),S(-Ⅱ)以及 S_n(-Ⅱ)均由反应前的 37.3% 和 26.5% 减少为 21%, 而 S₈与 Na₂SO₄的含量则分别由反应前的 15.2% 和 21% 增加为 34.5% 和 23%, 这可归因于 S(-Ⅱ)和 S_n(-Ⅱ) 在还原 Cr(Ⅵ)的过程中自身被氧化为单质硫和对应 的硫酸盐。

为进一步探究 S-ZVI对 Cr(VI)的还原机理,对反 应后材料的 Cr 2p 轨道分峰并进行了拟合(图 13d)。 其中 S-ZVI与 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)结合能分别为 576.22、 586.96 eV¹¹⁷¹和 589.17、579.98 eV¹²⁷¹,575.96 eV 对应着 Cr₂S₃的特征峰^{I81},进一步验证 S(-Ⅱ)参与了 Cr(VI)的 去除过程。由价态分析结果可得,S-ZVI表面 Cr(Ⅲ)的 总含量为 95.4%,即表面大部分的 Cr(VI)已被还原 为 Cr(Ⅲ),这与解吸实验数据(图7)所表现的趋势相 一致。S-ZVI有更好的 Cr(VI)还原能力可能是由于 FeS本身有一定的疏水性,可以减少改性后材料与水 中的溶解氧接触而造成的钝化损失,促进其与水中的 目标污染物 Cr(VI)反应,提高了电子利用率,这与电 化学分析结果相一致(图6)。此外,FeS中的Fe(Ⅱ)和 S(-Ⅱ)可分别与 Cr(VI)形成 FeCr₂S₄¹²⁵¹和 Cr₂S₃沉淀,使 S-ZVI吸附 Cr(VI)能力显著高于ZVI。

3 结论

(1)利用硫代硫酸钠为硫源对 ZVI进行改性,改 性后的S-ZVI材料表面具有明显的片状结构,比表面 积增加为原来的两倍,显著提高了对 Cr(VI)的表面 吸附能力,且改性后材料的磁场强度未明显降低。

(2)S-ZVI对Cr(VI)的去除机理包括表面的S(-II) 和Fe(II)还原、静电作用吸附以及形成FeCr₂S₄和 Cr₂S₃等共沉淀。Tafel腐蚀曲线和Nyquist曲线表明硫 化改性显著提高了材料的电子传递能力,提高了ZVI 的反应活性和对Cr(VI)的去除。

(3)ZVI和S-ZVI对Cr(VI)的去除更符合Langmuir模型,去除过程更符合准二级动力学模型,即材 料对Cr(VI)的吸附主要为化学吸附。

(4)低 pH 值有利于 ZVI和 S-ZVI对 Cr(VI)的去除,但S-ZVI在碱性条件下仍对 Cr(VI)有较好的去除能力;升高温度有利于 S-ZVI对 Cr(VI)的去除;水中HA的存在对 Cr(VI)的去除有抑制作用。

参考文献:

[1] Wang J, Mao M, Atif S, et al. Adsorption behavior and mechanism of

2021年5月

aqueous Cr(III) and Cr(III)-EDTA chelates on DTPA-chitosan modified Fe₃O₄@SiO₂[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 156: 104720.

- [2] Li Y, Wang W, Zhou L, et al. Remediation of hexavalent chromium spiked soil by using synthesized iron sulfide particles[J]. *Chemosphere*, 2017, 169:131-138.
- [3] Madan S, Shaw R, Tiwari S, et al. Enhancing corrosion stability and shelf life of nanoscale zero-valent iron via encapsulation in porous Ze-TiO₂ matrix: An interface for simultaneous oxidation and adsorption of As (III)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607:125381.
- [4] Yong S, Muhammad D, Meesam A, et al. Trichloroethene degradation by nanoscale CaO₂ activated with Fe(II)/FeS: The role of FeS and the synergistic activation mechanism of Fe(II)/FeS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394:124830.
- [5] A JD, A HJ, B WL, et al. Enhanced immobilization of U(VI) using a new type of FeS-modified Fe⁰ core-shell particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359:1617–1628.
- [6] Bin Q, Lin B, Zhu K, et al. Superior trichloroethylene removal from water by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron/graphene aerogel composite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 88:90–102.
- [7] Yanlai H, Weile Y. Reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron nanoparticles: Reactivity enhancement through sulfidation treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(23): 12992–13001.
- [8] 汤晶, 汤琳, 冯浩朋, 等. 硫化纳米零价铁去除水体污染物的研究进展[J]. 化学学报, 2017, 75(6):575-582. TANG Jing, TANG Lin, FENG Hao-peng, et al. Research progress of aqueous pollutants removal by sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75(6):575-582.
- [9] Zhou M, Yang X N, Sun R H, et al. The contribution of lignocellulosic constituents to Cr(VI) reduction capacity of biochar-supported zerovalent iron[J]. *Chemosphere*, 2020, 263:127871.
- [10] 楼轶玲,蔡雨宸,童彦宁,等.硫化纳米零价铁对 PCB153 的降解研究[J]. 环境科学学报 2019, 39(2):343-351. LOU Yi-ling, CAI Yu-chen, TONG Yan-ning, et al. Degradation of PCB153 by sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(2):343-351.
- [11] 张苑芳, 吴宏海, 寇卓瑶, 等. 硫化纳米零价铁对五氯苯酚的脱氯 及其增强反应[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019, 51(6): 42-50. ZHANG Yuan-fang, WU Hong-hai, KOU Zhuo-yao, et al. The dechlorination activity of sulfide-modified nanoscale zero-valent iron for pentachlorophenol and its enhanced reaction[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2019, 51 (6):42-50.
- [12] Lv D, Zhou X, Zhou J, et al. Design and characterization of sulfidemodified nanoscale zerovalent iron for cadmium (II) removal from aqueous solutions[J]. Applied Surface Science, 2018, 442: 114–123.
- [13] Nunez Garcia A, Boparai HK, de Boer CV, et al. Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): A field study[J]. Water Re-

search, 2020, 170:115319.

- [14] Eun-Ju K, Jae-Hwan K, Abdul-Majeed A, et al. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(5):1457-1462.
- [15] Dong H, Deng J, Xie Y, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron(nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 332:79-86.
- [16] Dong X W, He L Z, Liu Y, et al. Preparation of highly conductive biochar nanoparticles for rapid and sensitive detection of 17β-estradiol in water[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 292:55-62.
- [17] Zhao M, Zhang C, Yang X, et al. Preparation of highly-conductive pyrogenic carbon-supported zero-valent iron for enhanced Cr (VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396:122712.
- [18] Du M, Zhang Y, Zeng X, et al. Enhancement of ball-miling on pyrite/ zero-valent iron for arsenic removal in water: A mechanistic study[J]. *Chemosphere*, 2020, 249:126130.
- [19] Gao J, Yang L, Liu Y, et al. Scavenging of Cr (VI) from aqueous solutions by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron supported by biochar[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 91:449-456.
- [20] Shang J, Zong M, Yu Y, et al. Removal of chromium (VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 197: 331-337.
- [21] Wang C, Luo H, Zhang Z, et al. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268:124-131.
- [22] Dong H, Zhang C, Deng J, et al. Factors influencing degradation of trichloroethylene by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron in aqueous solution[J]. Water Research, 2018, 135:1-10.
- [23] Long Y, Li S, Su Y, et al. Sulfur-containing iron nanocomposites confined in S/N co-doped carbon for catalytic peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants: Low iron leaching, degradation mechanism and intermediates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126499.
- [24] Tan H, Wang C, Li H, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-FeS coated humic acid complex in combination with Cr-resistant microflora[J]. Chemosphere, 2020, 242;125251.
- [25] Gong Y, Gai L, Tang J, et al. Reduction of Cr (VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles[J]. Science of the Total Environment, 2017, 595:743-751.
- [26] Wu J, Wang X B, Zeng R J. Reactivity enhancement of iron sulfide nanoparticles stabilized by sodium alginate: Taking Cr (VI) removal as an example[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 275-284.
- [27] Zhou M, Zhang C, Yuan Y, et al. Pinewood outperformed bamboo as feedstock to prepare biochar-supported zero-valent iron for Cr⁶⁺ reduction[J]. *Environmental Research*, 2020, 187:109695.