及业环境计学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

中文核心期刊/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(Ⅵ)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

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.



开放科学OSID

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*

(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[$Cr_2O_r^c$, $Cr(\mathbf{W})$]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 $Cr(\mathbf{W})$ 的去除能力,结合对材料的表征分析,探讨了S-ZVI去除 $Cr(\mathbf{W})$ 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 $Cr(\mathbf{W})$ 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 $Cr(\mathbf{W})$ 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 $Cr(\mathbf{W})$ 大部分被还原为 $Cr(\mathbf{W})$,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 $Cr(\mathbf{W})$ 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 $Cr(\mathbf{W})$ 的去除,而腐植酸 $Cr(\mathbf{W})$ 的去除。因此, $Cr(\mathbf{W})$ 的去除包括还原、吸附和共沉淀机制, $Cr(\mathbf{W})$ 的表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(W) 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 $[Cr_2Or^{2-}, Cr(\ VI)]$ removal capacity. The resulting sulfidated ZVI(S–ZVI) was tested for $Cr(\ VI)$ 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 $Cr(\ VI)$ 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 $Cr(\ VI)$ removal by S–ZVI was approximately three times that of ZVI. Desorption and XPS of exhausted sorbents clearly showed that $Cr(\ VI)$ was dominantly reduced to $Cr(\ VII)$, 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 $Cr(\ VI)$ reduction. Lower pH and elevated temperature were more favorable for $Cr(\ VI)$ removal by both sorbents, whereas humic acid inhibited $Cr(\ VI)$ removal. To conclude, $Cr(\ VI)$ 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)

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)][□]。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[□]。

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、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($Na_2S_2O_3$)、六水合三氯化铁($FeCl_3$ · $6H_2O$)、硼氢化钠($NaBH_4$)、重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、丙酮(C_3H_6O)、1,5-二苯基碳酰二肼、邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2$)、盐酸羟胺(CIH_4NO)、乙酸钠(CH_3COONa)、硫酸铁铵[$NH_4Fe(SO_4)_2$ · $12H_2O$]、腐植酸(HA)、无水乙醇、氯化钾(KCI)、铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$]、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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液于250 mL锥形瓶中,持续通氩气20 min后,取30 mL $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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人氩气,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 mg·L⁻¹的 Cr(Ⅵ)溶液。在室温条件下进行气浴 振荡24 h后,用0.45 μm滤膜进行过滤,测定滤液中 的 Cr(VI)浓度。

Cr(VI)去除量 Q_e 由公式(1)计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \tag{1}$$

式中: Q_e 为最大吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; C_0 为初始浓度, $mg \cdot$ L^{-1} ; C_e 为平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$; 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 HCl^[9], 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_e 。

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HCI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 mL100 mg· L-1的 Cr(VI)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 µm滤膜测定滤液中Cr(VI)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:

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

$$q_1 = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \tag{3}$$

式中: q_1 和 q_e 分别为t时刻和平衡时材料的吸附量, $mg \cdot g^{-1}; k_1$ 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 人 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)

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:

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

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

式中: Ce为平衡时的溶液浓度, mg·L-1; Kf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: Om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1 g·L⁻¹,滤液的 Cr(VI)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

2.1 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

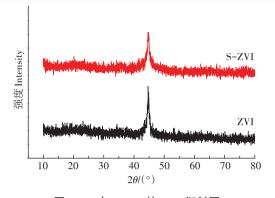
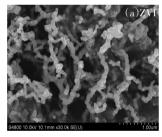


图 1 ZVI与S-ZVI的XRD衍射图 Figure 1 XRD spectra of ZVI and S-ZVI

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。



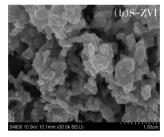


图 2 ZVI与S-ZVI的SEM图(×30 000倍) Figure 2 SEM images of ZVI and S-ZVI(×30 000 times)

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 FeSx,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。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

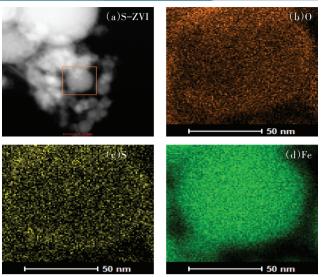


图 3 S-ZVI 的场发射透射电镜图和 O、S、Fe 元素的映射图像
Figure 3 HRTEM images of S-ZVI and the corresponding
elemental mapping of O,S,Fe

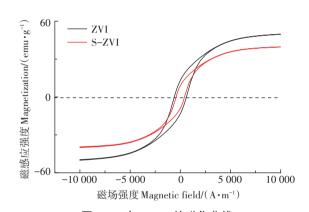


图4 ZVI与S-ZVI的磁化曲线

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 $m^2 \cdot g^{-1}$)明显高于 ZVI的比表面积(34.78 $m^2 \cdot g^{-1}$),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(R2)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

材料 Materials	比表面积 Specific surface area/(m²•g⁻¹)	总孔体积 Pore volume/ (cm³•g ⁻¹)	平均孔径 Average pore size/nm
ZVI	34.78	0.07	8.26
S-ZVI	65.95	0.10	7.38

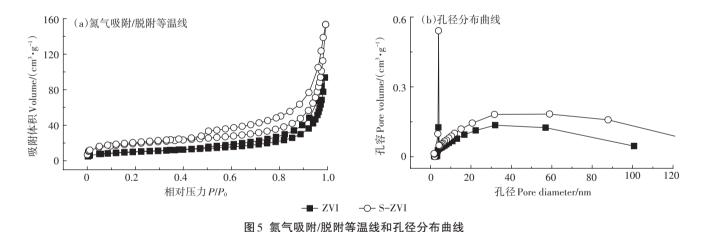


Figure 5 N₂ adsorption /desorption isotherm and pore size distribution curve

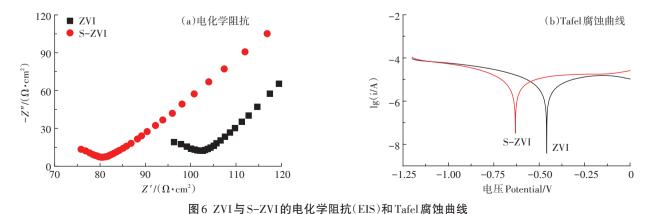


Figure 6 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel corrosive curves of ZVI and S-ZVI

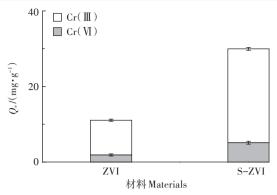


图 7 反应后 ZVI与 S-ZVI材料 Cr(VI)解吸实验 Figure 7 Desorption of Cr(VI) for spent ZVI and S-ZVI

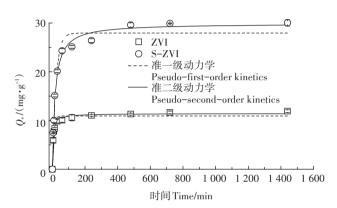


图 8 吸附动力学模型拟合

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(VI)
by ZVI and S-ZVI

材料	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		
Materials ·		$q_{ m e}/ ({ m mg}{m \cdot}{ m g}^{{ ext{-}}{ m l}})$	R^2	$\frac{K_2/}{(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})}$	$q_{\mathrm{e}}/$ $(\mathrm{mg} \! \cdot \! \mathrm{g}^{ ext{-}1})$	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「□□。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

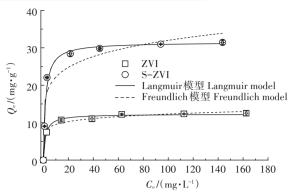


图 9 ZVI与S-ZVI对Cr(VI)的吸附等温模型拟合 Figure 9 Cr(VI) adsorption isotherms and fitted models for ZVI and S-ZVI

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(VI) by

ZVI and S–ZVI

材料	Langmuir 参数 Langmuir parameters			Freundlich参数 Freundlich parameters		
Materials	11,7	$Q_{\mathrm{m}}/$ $(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{\mathrm{-1}})$	R^2	$\frac{K_{\rm f}/}{({\rm mg}^{1-1/n}\boldsymbol{\cdot} {\rm L}^{1/n}\boldsymbol{\cdot} {\rm g}^{-1})}$	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 $mg \cdot g^{-1}$)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[122]。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(pH_{pzc})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 $^{II/I}$ 。

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(VI) 的去除产生影响 $^{[24]}$ 。HA(50 $mg\cdot L^{-1}$)的存在对两种材料去除 Cr(VI) 及还原

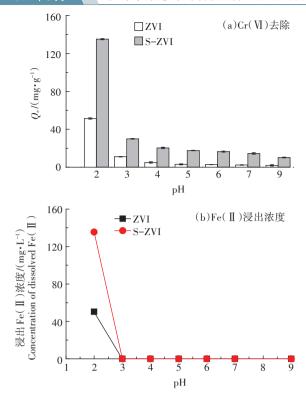


图 10 pH对 Cr(Ⅵ)去除和 Fe(Ⅱ)浸出浓度的影响 Figure 10 Effect of pH on the removal of Cr(Ⅵ) and the concentration of dissolved Fe(Ⅱ) in solution

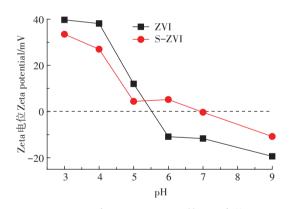
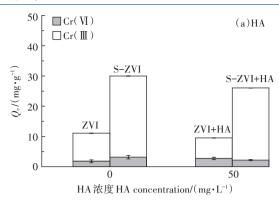


图 11 ZVI与S-ZVI不同pH的Zeta电位 Figure 11 Zeta potentials of ZVI and S-ZVI at different initial pH

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 HCrO [2] 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 \mathbb{C} 增加至 50 \mathbb{C} 时, S-ZVI对



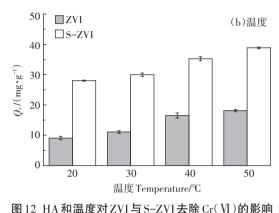


Figure 12 Effect of HA and temperature on the removal of Cr(VI)

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%。S 2p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FeSx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。

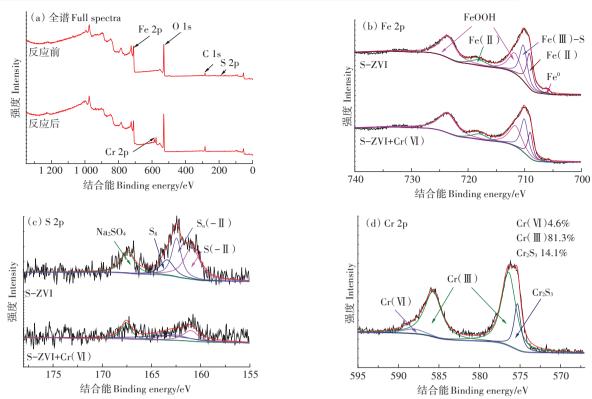


图 13 S-ZVI与Cr(VI)反应后的XPS图谱 Figure 13 XPS spectra of Cr(VI)-laden S-ZVI

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 S_8 与 Na_2SO_4 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 eV^{□71}和 589.17、579.98 eV^{□71},575.96 eV 对应着Cr₂S₃的特征峰^图,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 FeCr₂S₄^{□251}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 Fe Cr_2S_4 和 Cr_2S_3 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

- 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 Fe^o 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 17B-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.