

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017101302

高卫国, 钱林波, 韩璐, 等. 锰铁氧体吸附及催化柠檬酸还原六价铬的过程及机理[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1525-1533.

GAO Weiguo, QIAN Linbo, HAN Lu, et al. Iron manganese minerals catalyzed Cr(VI) reduction by citric acid and its mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1525-1533.

锰铁氧体吸附及催化柠檬酸还原六价铬的过程及机理*

高卫国^{1,2}, 钱林波¹ 韩 璐¹ 陈梦舫^{1**}

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 本文探究了磁性纳米铁锰氧体 (MnFe_2O_4) 及其黏土矿物负载材料对六价铬 (Cr(VI)) 的吸附作用, 同时研究了锰铁氧体-柠檬酸溶液体系中, 铁锰氧体催化柠檬酸还原 Cr(VI) 的机理. 结果表明, MnFe_2O_4 材料对 Cr(VI) 的吸附量随着吸附时间的增加而增加, 在 0—5 min 内快速吸附并达到平衡, 符合准二级动力学模型. 伴随 MnFe_2O_4 负载量的增加, 凹凸棒土负载铁锰氧体 (ATP-FeMn) 的吸附量大幅增加, ATP-FeMn14 吸附量最大达到了 $29.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且吸附等温线均可用 Langmuir 方程或 Freundlich 方程拟合, 属于单分子层吸附. MnFe_2O_4 和负载 ATP 材料吸附 Cr(VI) 的最佳 pH 值为 3—4, ATP-FeMn14 对六价铬的去除率最高, 最佳投加量为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 在铁锰氧体-柠檬酸体系中, 溶液 pH 值是影响 Cr(VI) 的去除效率的重要因素, 当溶液 pH 值在 4 和 5 时, Cr(VI) 的去除率 (76.5%、66.2%) 显著高于其他处理; $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸的处理去除率 (89.8%) 显著高于其他浓度柠檬酸的处理去除率; 而在相同体系中, MnFe_2O_4 的处理去除率 (89.8%) 显著高于其他研究材料. 本研究表明铁锰氧体不仅对 Cr(VI) 具有良好的吸附性能, 在与有机酸共存时, 还可以催化有机酸还原 Cr(VI) , 降低 Cr(VI) 的环境风险.

关键词 锰铁氧体, Cr(VI) , 催化还原, 凹凸棒土.

Iron manganese minerals catalyzed Cr(VI) reduction by citric acid and its mechanism

GAO Weiguo^{1,2} QIAN Linbo¹ HAN Lu¹ CHEN Mengfang^{1**}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Adsorption of Cr(VI) by nano iron manganese (MnFe_2O_4) and the surface-catalyzed hexavalent chromium (Cr(VI)) reduction by citric acid were tested together in this study. The adsorption capacity of MnFe_2O_4 to Cr(VI) increased with reaction time, and reached equilibrium gradually in the first five minutes, which fitted well to pseudo-second order kinetic model. The adsorption capacity raised with loading amount of MnFe_2O_4 on Attapugite (ATP) increased. ATP-FeMn14 had the largest adsorption capacity of $29.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which could be described by Langmuir and Freundlich equations. In the MnFe_2O_4 -citrate system, pH was a critical factor to influence the reduction rate of Cr(VI) . The reaction rate at pH 4.0 was significantly higher than that of the other treatments. Moreover, the removal rate of Cr(VI) by MnFe_2O_4 was significantly higher than that of other materials studied under the same condition. These results suggested that MnFe_2O_4 not only

2017 年 10 月 13 日收稿 (Received: October 13, 2017).

* 国家自然科学基金 (51309214, 21507138) 资助.

Supported by the National Science Foundation of China (51309214, 21507138).

** 通讯联系人, Tel: 025-86881848, E-mail: mfchen@issas.ac.cn

Corresponding author, Tel: 025-86881848, E-mail: mfchen@issas.ac.cn

adsorb Cr(VI), but acted as catalyser to reduce Cr(VI) to Cr(III) by citrate. These findings were helpful and could provide a costly strategy to remediate Cr(VI) contaminated soil and groundwater.

Keywords: iron manganese oxides, hexavalent chromium, catalytic reduction, attapulgite.

六价铬是一种重要的环境污染物,不同形态铬对环境的危害程度也不同^[1].一般而言,六价铬毒性更大,是一种常见的致癌物^[2-3].而三价铬化学行为较为稳定,低浓度 Cr(III)也是人体必需的微量营养元素.因此,除了通过的工程技术手段将Cr(VI)从环境中分离以外^[4-5],将其还原成 Cr(III)是修复环境中Cr(VI)的污染的最常用的策略^[6-7].

环境中存在各种界面,而六价铬在矿物-水界面上的行为,将决定其在环境中的形态分布及迁移^[7].当与低分子量有机酸共存时,发生在矿物-水微界面的环境过程除了吸附-解吸、沉淀-溶解外,六价铬可与有机酸分子在矿物表面进行共吸附,并通过表面催化过程,使得电子从有机酸官能团通过表面金属原子传递给Cr(VI),从而将其还原为 Cr(III).这一系列不同的环境界面过程共同作用,影响着Cr(VI)的环境行为与生态环境效应^[8].

土壤和地下水环境中普遍存在铁锰矿物和有机物,Cr(VI)可以在这些物质的界面通过催化作用快速还原Cr(VI)^[9].Sun 等^[10]研究发现,Mn(II)作为催化剂能加快有机物还原 Cr(VI)的速率,包括烃类、醇类、酸类、酮类、脂肪类、芳香酸和含氮、硫的有机复合物.周红艳等^[9]研究发现,Mn(II)和柠檬酸能使Cr(VI)产生明显的还原作用.锰铁氧体具有较高的比表面积和较稳定的化学性质,是非常良好的得吸附载体、氧化还原反应的主体和化学表面接触催化剂,对重金属离子以及有机络合物的迁移沉淀作用效果非常显著,且具有强磁性利于回收再利用,如今已广泛运用于处理废水的工艺中^[11].

本文重点研究了Cr(VI)在锰铁氧体(MnFe₂O₄)-水界面处的环境行为,并研究与有机酸共存时,二者在铁锰氧体-水界面处的相互作用,分析Cr(VI)的形态转化过程,对于Cr(VI)的修复治理具有重要的意义.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验材料制备

本文以共沉淀法制备磁性纳米锰铁氧体^[11].在厌氧条件下(氮气),配制硝酸锰和硫酸铁溶液(1:2),逐滴加入 NaOH 溶液(2 mol·L⁻¹)至 pH 值达到 11.0,水浴加热混合溶液至 100 ℃,持续 2 h.冷却至室温,用去离子水冲洗 2—3 次,抽滤并冷冻干燥,密封保存.

供试凹凸棒土采自安徽明光,经风干、研磨、过筛(100 目).在厌氧条件下,在无氧水中加入不同的物质的量之比(1:2,1:4)的凹凸棒土、Fe₂(SO₄)₃ 和 MnSO₄·H₂O,逐滴加入 NaOH 溶液(2 mol·L⁻¹)至 pH 值达到 11.0,加热混合溶液到 100 ℃,持续 2 h.冷却至室温,用去离子水冲洗 2—3 次,抽滤并冷冻干燥,密封保存.制备的凹凸棒土负载铁锰氧化物材料分别记作 ATP-FeMn12、ATP-FeMn14.

1.2 吸附试验方法

pH 值对各材料吸附Cr(VI)的影响.分别称取 0.20 g 材料于离心管中,加入以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为电解液的Cr(VI)溶液(40 mg·L⁻¹)100.0 mL.用微量稀酸或稀碱溶液将 pH 值调节至 1—10.25 ℃、150 r·min⁻¹的速度下振荡 30 min,振荡后用 0.22 μm 滤膜过滤,所得过滤液测定其中六价铬的浓度,并计算吸附量.实验结果发现 pH 值为 3.0 时吸附量最大,故后续试验中均调节至 pH 3.0.

固液比对各材料吸附Cr(VI)的影响.分别称取 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.80 g 各材料加入 100 mL 以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为电解液的Cr(VI)溶液(40 mg·L⁻¹,pH=3),在 25 ℃、150 r·min⁻¹的速度下振荡 30 min,将振荡后的液体用 0.22 μm 滤膜过滤,所得过滤液测定其中六价铬的浓度.

吸附动力学试验.分别称取 0.20 g 材料于离心管中,加入以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为电解液的Cr(VI)溶液(40 mg·L⁻¹,pH=3.0)100.0 mL.25 ℃、150 r·min⁻¹的速度下振荡 30 min,分别在 2、5、10、15、20、40、60 min 时抽取约 5 mL 液体用 0.22 μm 滤膜过滤,所得过滤液测定其中六价铬的浓度,并计算吸附量.

吸附等温试验.分别称取 0.20 g 材料于离心管中,加入以 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为电解液的不同浓度

的Cr(Ⅵ)溶液(0、2、4、6、10、20、40、80、160、200 mg·L⁻¹, pH=3) 100.0 mL, 25 ℃、150 r·min⁻¹的速度下振荡 30 min, 振荡后用 0.22 μm 滤膜过滤, 所得过滤液测定其中六价铬的浓度, 并计算吸附量。

1.3 还原试验方法

pH 值对 MnFe₂O₄ 吸附还原Cr(Ⅵ)的影响. 称取 0.08 g MnFe₂O₄ 于 72 mL、1 mmol·L⁻¹柠檬酸钠溶液(pH=2.0、3.0、4.0、5.0)中, 振荡 12h 混匀稳定后, 加入 8mL 的含 100 mg·L⁻¹Cr(Ⅵ)的重铬酸钾溶液. 在 0、1、2、3、5、7、9、26、56 h 时分别取样离心后, 用分光光度计法分别测量Cr(Ⅵ)、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)的浓度. 试验结果表明 pH 值为 4.0 时, Cr(Ⅵ)去除效率最高, 因此后续实验均在 pH=4.0 条件下进行。

柠檬酸浓度对 MnFe₂O₄ 吸附还原Cr(Ⅵ)的影响. 称取 0.08 g MnFe₂O₄ 于不同浓度的柠檬酸钠溶液(0、2.0、4.0、6.0 mmol·L⁻¹, pH=4.0)中, 其余步骤如上所述. 在 0、1、2、3.5、6、9、24、36、56 h 时分别取样离心后, 测量Cr(Ⅵ)、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)的浓度. 试验结果表明锰铁氧体催化还原效果最佳的柠檬酸浓度值为 4.0 mmol·L⁻¹。

纳米材料对 MnFe₂O₄ 吸附还原Cr(Ⅵ)的影响. 分别称取 3 种不同的含铁材料 0.08 g, 镁铁型层状化合物(MgFe-layered double hydroxide, MgFe-LDH)、凹凸棒土负载锰铁氧体(质量比 ATP:MnFe₂O₄=1:2)、纳米 MnFe₂O₄LDH, 加入 4 mmol·L⁻¹柠檬酸钠溶液(pH=4)中, 其余步骤如上所述. 在振荡 0、1、2、3.5、6、9、24、36、56 h 时分别取样离心后, 测量Cr(Ⅵ)、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)的浓度。

1.4 分析及数据分析

溶液 pH 用复合玻璃电极测定, Cr(Ⅵ)浓度用二苯碳酰二肼分光光度法测定, 总 Cr 用火焰-原子吸收分光光度法测定, Fe 浓度用邻菲罗啉分光光度法测定。

一级动力学反应是反应化学反应速率与参与反应或与反应有关的物质的条件(浓度)的关系的动力学方程。

$$\frac{dc}{dt} = -k_{obs}c$$

(1)

$$\frac{dc}{dt} = -k_{obs}c^2$$

(2)

式中, C 是 t 时刻六价铬的浓度, mg·L⁻¹; k 是指反应速率系数, s⁻¹或者 min⁻¹; t 是指反应时间。

吸附等温式是在温度固定的条件下, 表达吸附量同溶液浓度之间关系的数学式。

Langmuir 吸附等温式:

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$

(3)

Freundlich 吸附等温式:

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

(4)

式中, q_e 是平衡吸附容量(mg·g⁻¹); C_e 是吸附平衡时溶液中溶质浓度(mg·L⁻¹); a, b, K, n 是常数。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 铁锰氧体对Cr(Ⅵ)的吸附作用

2.1.1 吸附动力学

凹凸棒土由于其特殊的结构(硅酸盐的双链结构(角闪石)或层状结构(云母类)), 具有一定的吸附性能, 同时 ATP 具有价格低廉外, 其分布广、储量多等特点, 在水处理中得到广泛研究和应用, 成为新型的吸附剂之一. 但是, 由于天然的凹凸棒土中含有较多的杂质, 需要对凹凸棒土进行改性以增加其吸附性能. 将凹凸棒土作为负载材料或者作为合成材料来制备吸附材料. 该方法是近年来被广泛研究并应用于水处理当中的改性方法之一. 因此, 本文在相同条件下, 对比研究了各材料反应一段时间对六价铬的吸附效果, 将实验结果与准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合(图 1, 拟合参数见表 1). 随着吸附时间的增加, MnFe₂O₄ 和改性 ATP 材料对Cr(Ⅵ)的吸附量增加, 在吸附时间 0—5 min 内, 对Cr(Ⅵ)的吸附量迅速增加, 随后缓慢增加. 值得一提的是 MnFe₂O₄ 在 5 min 左右达到吸附平衡, 而凹凸棒土负载铁锰氧体材料在 10 min 左右达到吸附平衡. 文献报道纳米氧化铁 5 min 内吸附量为总吸附量 80%^[8], 凹凸棒土合成的方钠石分子筛达到吸附平衡需要 8 h^[12], 炭化改性活性炭达到吸附平衡需要

4 h^[13],酸改性凹凸棒土达到吸附平衡也需要 20 min,因此,从吸附速率来看凹凸棒土负载纳米铁锰氧化物有着广阔的应用前景.

孔泳等^[14]利用凹凸棒土堆 4 种重金属进行吸附研究发现其对铬的吸附容量远大于其他重金属,猜测其吸附机理主要包括络合作用、离子交换及静电作用.而本文发现 ATP 对六价铬的吸附是物理吸附,主要是通过其较大的比表面积和孔隙对六价铬进行吸附,六价铬与 ATP 本身和其表面官能团之间不存在化学反应,或者这种反应很弱,不起主导作用;而 MnFe₂O₄ 等其他材料对六价铬的吸附过程中既具有物理吸附,也具有化学吸附,且化学吸附作用占主导地位,即通过六价铬与复合材料表面所具有的官能团之间发生化学反应来达到对六价铬的吸附,而复合材料本身也具有一定的比表面积和孔隙,对六价铬的吸附也有着积极的作用.

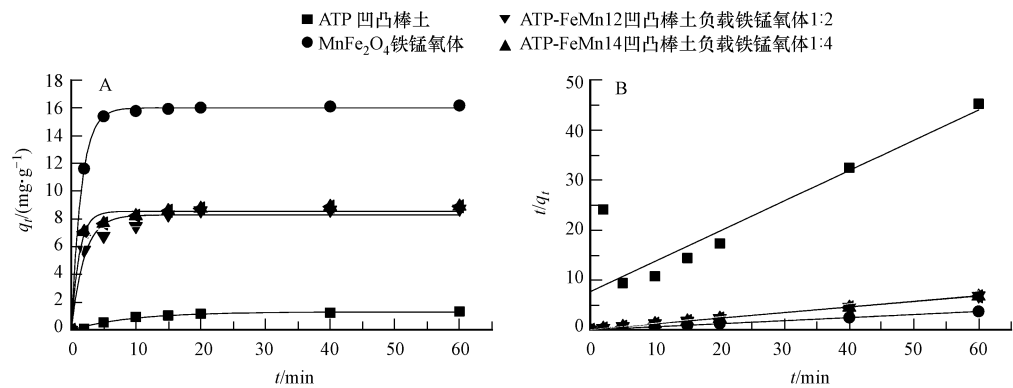


图 1 不同材料对六价铬吸附的动力学曲线
A. 准一级动力学拟合;B. 准二级动力学拟合

Fig.1 Adsorption kinetic curves of Cr(VI) by various materials
A. Pseudo first order kinetic fitting; B. Pseudo second order kinetic fitting

表 1 各材料吸附六价铬的动力学拟合参数

材料 Materials	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	Pseudo-first-order kinetic equation			Pseudo-second-order kinetic equation		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_1	R^2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_2	R^2
ATP	1.304	0.106	0.9770	1.648	0.048	0.7447
MnFe ₂ O ₄	16.024	0.648	0.9995	16.284	0.179	0.9999
ATP-FeMn12	8.299	0.498	0.9618	8.883	0.112	0.9992
ATP-FeMn14	8.557	0.829	0.9820	8.993	0.196	0.9998

2.1.2 吸附等温

在相同投加量下,ATP 在六价铬初始浓度为 10 mg·L⁻¹时的吸附量已经基本达到其最大吸附容量,最大吸附容量约为 1.23 mg·g⁻¹,其等温吸附实验结果用 Langmuir 吸附等温式拟合效果很好,用 Freundlich 吸附等温式拟合效果较差;MnFe₂O₄ 在六价铬初始浓度小于 10 mg·L⁻¹时能 100% 去除溶液中的六价铬,当六价铬初始浓度为 80 mg·L⁻¹时,其吸附量基本达到最大吸附容量,最大吸附容量约为 29.21 mg·g⁻¹,其等温吸附实验结果用 Langmuir 吸附等温式拟合效果很好,用 Freundlich 吸附等温式拟合效果较差,属于单分子层吸附.凹凸棒土负载纳米铁锰氧化物复合材料相比 ATP,其吸附容量有了巨大的提升,吸附效果最好的 ATP-FeMn14,其最大吸附容量达到 29.2 mg·g⁻¹,不仅是 ATP 的 22 倍,也显著高于文献报道的其它一些材料的吸附容量,如凹凸棒土合成方钠石分子筛的吸附容量为 5.6 mg·g⁻¹^[12],炭化改性活性炭的吸附容量为 0.577 mg·g⁻¹^[14],因此,本次试验合成的复合材料在吸附容量上也有着较大的优势.

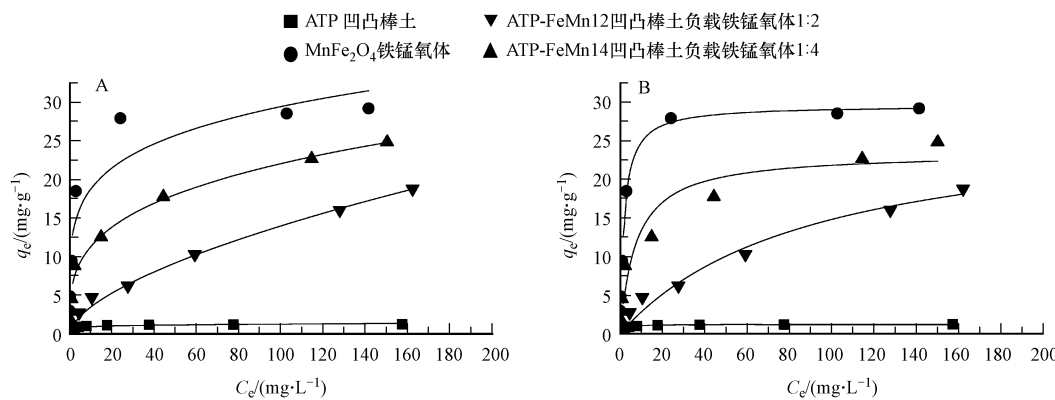


图 2 不同材料吸附六价铬的吸附等温线
A. Freundlich 吸附等温式拟合; B. Langmuir 吸附等温式拟合
Fig.2 Adsorption isotherms of Cr(VI) on various materials
A. Freundlich fitting; B. Langmuir fitting

表 2 不同材料吸附六价铬的吸附等温式拟合参数

材料 Materials	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>K</i>	1/ <i>n</i>	<i>R</i> ²
ATP	1.232	0.641	0.9900	0.698	0.131	0.7799
MnFe ₂ O ₄	29.623	0.519	0.9946	11.956	0.196	0.8230
ATP-FeMn12	28.162	0.011	0.9795	0.858	0.606	0.9891
ATP-FeMn14	23.514	0.132	0.8898	5.802	0.290	0.9912

2.1.3 pH 的影响

溶液的 pH 值是影响Cr(VI)吸附的一个重要因素,本文研究了在不同的 pH 值条件下,不同材料对六价铬的吸附效果.MnFe₂O₄ 和改性 ATP 材料(除 MgFe-LDH)在 pH3—4 条件下对Cr(VI)的吸附量最高,当 pH 值小于此范围时,Cr(VI)的吸附量随着 pH 的上升而增加,当 pH 大于此范围时,Cr(VI)的吸附量随着 pH 的上升而降低.MnFe₂O₄ 的最大吸附量在 pH=4 溶液体系中,最大吸附量为 16.9 mg·g⁻¹,是 ATP 的最大吸附量的 5.7 倍(图 3).这是因为在酸性条件下,材料表面吸附了溶液中 H⁺,使材料带上正电荷,通过静电力作用大量吸附溶液中的 Cr₂O₇²⁻.在碱性条件下,并不存在上述静电力,因此导致吸附量下降;而当 pH 过小时,溶液中离子强度增大,导致吸附剂表面被电解质溶液淹没,使得 Cr₂O₇²⁻ 难以靠近吸附剂表面,另外,酸度过大还可能导致材料表面被部分溶解,从而使得吸附剂的吸附量减小.所用的吸附材料都是金属阳离子材料,含有金属阳离子基团,可以吸附溶液中的阴离子.这些材料对不同存在形式下的Cr(VI)的亲合力不同.当 pH 值为 3—4 时,CrO₄²⁻、HCrO₄⁻ 是主要的存在形式,此时吸附材料中的金属阳离子基团对其亲合力最强,故吸附量最高.

2.1.4 固液比的影响

MnFe₂O₄ 和改性 ATP 材料对六价铬的去除率随固液比的增大先增加后趋于平稳,这与文献报道一致^[15].与改性 ATP 相比,虽然复合材料的平衡投加量比 ATP 要高,但复合材料对六价铬的去除率远高于 ATP,其中 ATP-FeMn14 对六价铬的去除率最高,最佳投加量为 5 g·L⁻¹(图 4).

通过对比研究 4 种不同配比的凹凸棒土负载纳米锰铁氧化物复合材料,发现凹凸棒土负载纳米铁锰氧化物复合材料对于水中的六价铬有着良好的吸附效果,尤其是 ATP-FeMn14,其对六价铬的吸附有着吸附速率快、到达平衡时间短、投加量小、吸附容量大等优势,是一种优良的吸附剂.李献锐等^[15] 发展了利用 δ-FeOOH 为前驱物制备纳米铁酸锰,其饱和吸附量为 9 mg·g⁻¹.由于纳米铁酸锰粒径小、比表面积大,在酸性测定液中吸附剂表面可以形成 Fe(OH)₂⁺ 和 FeO⁺ 或 Mn(OH)₂⁺、MnO⁺ 吸附中心,可以通过与 HCrO₄⁻、CrO₄²⁻ 之间产生正负电荷吸附和表面化合作用以达到对水质中铬离子的吸附去除.ATP 改性

材料 ATP-FeMn14 最大吸附容量达到 $29.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于凹凸棒土 (ATP) ($1.23\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 吸附方式从只有物理吸附转变为物理吸附和化学吸附共存、且化学吸附占主导地位. 锰铁氧化物由于其本身所具有的氧化还原性、弱磁性等性质, 使其在水处理上有着广阔的应用前景, 尤其是纳米级的磁性铁、锰氧化物, 由于其巨大的比表面积, 在重金属的吸附处理过程中有着巨大的优势.

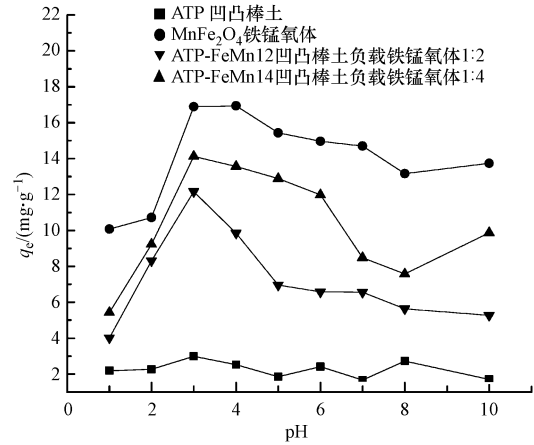


图 3 pH 值对不同材料吸附六价铬的影响
Fig.3 Effect of pH on the Cr (VI) adsorption on various materials

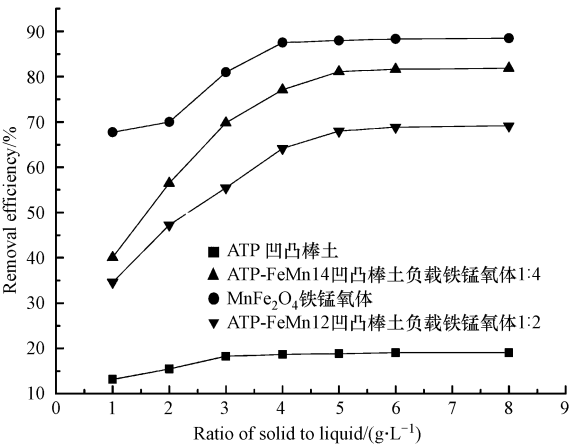


图 4 固液比对不同材料吸附六价铬的影响
Fig.4 Effect of ratio of solid to liquid on the Cr (VI) adsorption on various materials

2.2 铁锰氧化物对Cr(VI)的催化还原作用

2.2.1 溶液 pH 的影响

pH 值是影响锰铁氧化物-柠檬酸对Cr(VI)吸附还原的重要影响因子之一. 不同溶液 pH 对铁锰氧化物催化柠檬酸还原Cr(VI)的结果如图 5 所示. 随着反应时间的延长, 不同 pH 处理中Cr(VI)浓度逐渐降低, 并在 24 h 后趋于稳定状态, 浓度变化不显著. 前 24 h 反应时间内, 溶液中总铬浓度下降明显, 而且 pH=4 和 5 的处理(76.5%、66.2%)去除率显著高于 pH=2 和 3 的处理(33.6%、37.7%).

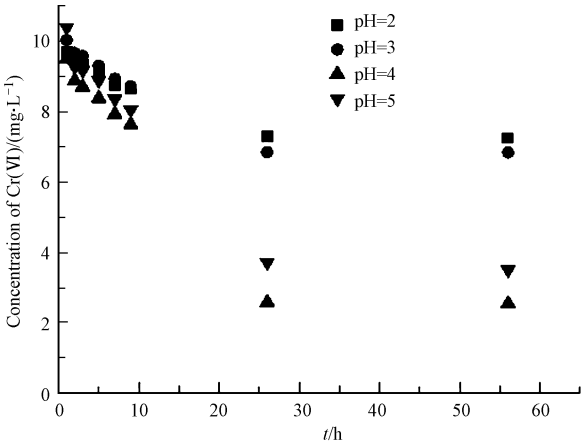


图 5 pH 值对锰铁氧化物-柠檬酸体系中Cr(VI)还原动力学的影响
Fig.5 Effect of pH on the kinetics of Cr (VI) reduction in manganese ferrite-citric acid system

本实验中当溶液 pH 4.0 时, Cr(VI) 的去除效率最高, 这与前人研究结果一致, Brookshaw 等^[16]使用蒙脱石和伊利石负载 Mn(II), 在 pH 值为 4 和 4.5 时大大加快了还原Cr(VI)的速度, 但是去除效率不高. Sarkar 等^[17]研究发现, Mn(II) 离子和蒙脱石可以协同催化柠檬酸还原Cr(VI)过程中, 随着体系初始 pH 值升高, Cr(VI) 还原率逐渐降低, 当溶液 pH 达到 4.86 时, Cr(VI) 最终去除率不足 70%. 本实验使用锰铁氧化物, 测得最适宜 pH 值为 4.0, 最终的Cr(VI) 去除率高于 Brookshaw 等^[16]的结果, 与 Sarkar 等^[17]研究相比, 本实验的铬去除率也更高.

pH 值为 2—5 时,铁锰氧体催化柠檬酸还原Cr(VI) 的过程,不论采用一级动力学方程还是二级动力学方程,均可发现动力学常数在 pH 值为 4 时最大,表明当溶液 pH 值为 4 时,铁锰氧体-柠檬酸-Cr(VI) 的反应速率最快,并且当 pH>4 或<4 时,反应速率均逐渐降低.综合比较发现,用二级反应动力学方程可以对反应过程进行更好的拟合(表 3).

表 3 不同 pH 条件下锰铁氧体-柠檬酸体系中对Cr(VI) 的一级和二级动力学方程拟合参数

Table 3 The first and second kinetic equations parameters for Cr (VI) reduction in manganese ferrite-citric acid system at different initial pH

pH	一级动力学方程 First kinetic equations			二级动力学方程 Second kinetic equations		
	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²
2	9.34	-0.005	0.786	0.10	7.48×10 ⁻⁴	0.82
3	9.64	-0.007	0.805	0.10	0.001	0.85
4	9.81	-0.035	0.923	0.09	0.005	0.92
5	10.07	-0.026	0.907	0.09	0.004	0.94

2.2.2 柠檬酸浓度的影响

初始柠檬酸浓度也是影响锰铁氧体-柠檬酸体系对Cr(VI) 去除的重要影响因子.当溶液初始 pH 值为 4.0 时,初始柠檬酸浓度分别为 0、1.0、2.0、4.0 mmol·L⁻¹ 时,铁锰氧体催化不同浓度柠檬酸还原Cr(VI) (10 mg·L⁻¹) 结果见图 6.随着反应时间的延长,不同浓度的柠檬酸处理中Cr(VI) 浓度逐渐降低,24 h 后趋于稳定状态,4 mmol·L⁻¹ 柠檬酸的处理去除率(89.8%)显著高于其他浓度柠檬酸处理的去除率.于此同时,溶液中 Cr(III) 的浓度随着反应时间而不断增加.4 mmol·L⁻¹ 柠檬酸在反应开始的 9 h 内迅速增加(0.70—6.38 mg·L⁻¹),4 mmol·L⁻¹ 柠檬酸在 24 h 反应时间后 Cr(III) 的浓度继续升高(8.51 mg·L⁻¹),反应速率有所减缓.36 h 后反应速率继续下降.最终在第 56 小时,Cr(III) 的浓度达到稳定.

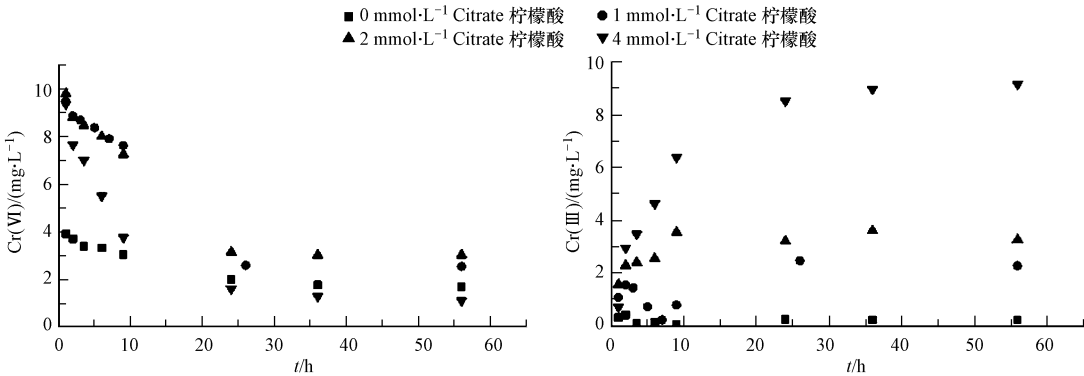


图 6 柠檬酸浓度对对锰铁氧体-柠檬酸体系中Cr(VI) 还原时间动力学影响

Fig.6 Effect of citric acid concentration on the kinetics of Cr (VI) reduction in manganese ferrite-citric acid system

如图 6 和表 4 所示,pH 4 时,柠檬酸浓度对铁锰氧体-柠檬酸-Cr(VI) 体系反应动力学影响很大.不论采用一级动力学方程还是二级动力学方程,均可发现动力学常数随柠檬酸浓度增大而增加,这表明,铁锰氧体催化柠檬酸还原六价铬的过程与体系中柠檬酸的浓度成正相关.采用二级反应动力学方程可以对反应过程可以进行更好地拟合.

2.2.3 不同材料的影响

保持溶液相同的 pH4.0 和柠檬酸浓度(4.0 mmol·L⁻¹),不同材料催化柠檬酸还原Cr(VI) 的影响如图 7 所示.

表 4 不同柠檬酸浓度下铁锰氧化物-柠檬酸体系中对Cr(Ⅵ)的一级和二级动力学方程拟合参数

Table 4 The first and second kinetic equations parameters for Cr (Ⅵ) reduction in manganese ferrite-citric acid system at different citric acid concentrations

柠檬酸/ (mmol·L ⁻¹)	一级动力学方程 First kinetic equations			二级动力学方程 Second kinetic equations		
	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²
0	3.75	-0.019	0.91908	0.25467	0.008	0.97
2	9.61	-0.032	0.91869	0.09653	0.005	0.95
4	9.54	-0.087	0.95255	0.08952	0.017	0.99
6	10.07	-0.245	0.92093	0.0659	0.054	0.97

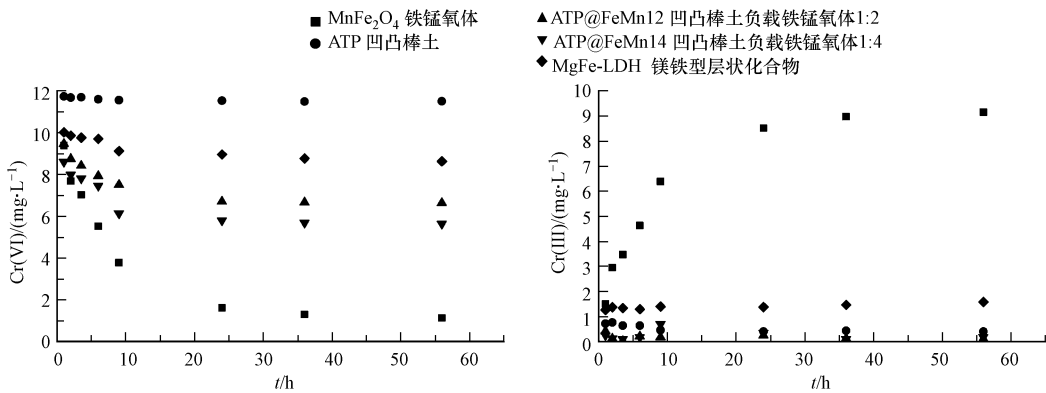


图 7 不同材料对Cr(Ⅵ)还原动力学的影响

Fig.7 Effects of materials on the kinetics of Cr (Ⅵ) reduction

随着反应时间的延长,所有处理中Cr(Ⅵ)的浓度均逐渐降低,且在 24 h 后均趋于稳定,浓度变化不显著,此时, MnFe₂O₄-柠檬酸处理中Cr(Ⅵ)去除率达到 89.8%,显著高于 ATP、ATP-FeMn12、ATP-FeMn14 和 LDH 处理中Cr(Ⅵ)的去除率(7.67%、33.8%、43.7%、13.9%).与此同时,溶液中 Cr(Ⅲ)的浓度随着反应时间的增加而增加,其中, MnFe₂O₄-柠檬酸体系中 Cr(Ⅲ)在反应持续 24 h 后,最终浓度(9.14 mg·L⁻¹)显著高于其他材料-柠檬酸处理中 Cr(Ⅲ)的浓度.因此,不同材料催化柠檬酸还原六价铬的动力学过程差异很大,通过动力学方程拟合发现,铁锰氧化物反应体系中动力学常数最大.凹凸棒土及改性材料中,随着铁锰氧化物负载量的增加,动力学常数也随之增大,表明铁锰氧化物对反应速率具有显著的影响.虽然二级反应动力学方程的拟合相关性更好,但除了铁锰氧化物以外,其余材料的反应动力学相关系数均小于 0.8,表明受材料的影响,反应体系六价铬的去除速率不能简单的采用二级方程进行拟合,需要对反应体系进行进一步优化.

表 5 不同材料对Cr(Ⅵ)的一级和二级动力学方程拟合参数

Table 5 The first and second kinetic equations parameters for Cr (Ⅵ) reduction for different iron-materials

材料 Material	一级动力学方程 First kinetic equations			二级动力学方程 Second kinetic equations		
	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>b</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ²
MnFe ₂ O ₄	9.54	-0.086	0.95	0.089	0.017	0.99
ATP	11.66	-3.445×10 ⁻⁴	0.62	0.085	2.989×10 ⁻⁵	0.62
ATP@ FeMn12	8.58	-0.006	0.67	0.115	9.249×10 ⁻⁴	0.71
ATP@ FeMn14	7.83	-0.008	0.65	0.125	0.001	0.70
LDH	9.78	-0.003	0.78	0.102	3.024×10 ⁻⁴	0.79

3 结论(Conclusion)

通过在凹凸棒土上负载铁锰氧化物,改善了凹凸棒土的吸附能力,ATP-FeMn14 材料的最大吸附容量

达到 $29.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是凹凸棒土的 24 倍。本文重点研究了磁性纳米材料锰铁氧体在不同 pH、不同柠檬酸条件下, 对水体中 Cr(VI) 的去除效果, 研究发现在锰铁氧体-柠檬酸还原体系下, 锰铁氧体催化还原 Cr(VI) 效率最高的 pH 值为 4, 催化还原 Cr(VI) 效率最高的柠檬酸浓度为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与其他含铁材料相比, 锰铁氧体催化还原 Cr(VI) 效率最高, 在研究条件下, 材料结构完整且以催化还原为主要作用。

参考文献 (References)

- [1] UYSAL M, AR I. Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2):482-491.
- [2] VOITKUN V, ZHITKOVICH A, COSTA M. Cr(III) -mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells[J]. Nucleic Acids Research, 1998, 26(8):2024-2030.
- [3] COSTA M. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans[J]. Critical Reviews in Toxicology, 1997, 27(5):431-442.
- [4] SHARMA Y C. Cr(VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low-cost material[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2003, 215(1):155-162.
- [5] BHATTACHARYA A K, NAIYA T K, MANDAL S N, et al. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137(3):529-541.
- [6] ALOWITZ M J, SCHERER M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(3):299-306.
- [7] BARRERA C E. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 223-224(2):1-12.
- [8] 郑超, 彭辉婷, 杨杰文, 等. 纳米氧化铁催化柠檬酸还原 Cr(VI) 及其土壤环境意义[J]. 环境化学, 2016, 35(11):2370-2376.
ZHENG C, PENG H, YANG J W, et al. Characterization of nano iron oxide catalyzed Cr(VI) reduction by citric acid and its significance to soil environments[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11):2370-2376(in Chinese).
- [9] 周红艳, 李志, 田晓芳, 等. 高岭石表面吸附态 Mn(II) 对有机酸还原 Cr(VI) 的影响[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(1):131-135.
ZHOU H Y, LI Z, TIAN X F, et al. The influence of Mn(II) adsorbed by kaolinite on the reduction of Cr(VI) by organic acids[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2009, 32(1):131-135(in Chinese).
- [10] SUN J, MAO J D, GONG H, et al. Fe(III) photocatalytic reduction of Cr(VI) by low-molecular-weight organic acids with $\alpha\text{-OH}$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3):1569-1574.
- [11] 李乐卓, 王三反, 常军霞, 等. 中和共沉淀—铁氧体法处理含镍、铬废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(1):31-34.
LI L Z, WANG S F, CHANG J X, et al. Study on the treatment of containing nickel and chromium wastewater by neutral coprecipitation/ferrite process[J]. Environmental Pollution and Control, 2015, 37(1):31-34(in Chinese).
- [12] 李红玘, 李宁, 吴喜勇, 等. 凹凸棒土合成方钠石分子筛及对铬的吸附效果研究[J]. 当代化工, 2015, 44(9):2124-2127.
LI H J, LI N, WU Y X, et al. Research on synthesis of sodalite from attapulgite and its adsorption effect for chromium[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(9):2124-2127(in Chinese).
- [13] 刘静静. 吸附法去除饮用水中六价铬实验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2015.
LIU J J. Study on the remediation of Cr(VI) by adsorption in the drinking water[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2015(in Chinese).
- [14] 孔泳, 王志良, 倪珺华, 等. 凹凸棒土应用于重金属离子吸附剂的研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(12):1224-1227.
KONG Y, WANG Z L, NI J H, et al. Application of attapulgite to adsorption of heavy metal ions (J). Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(12):1224-1227(in Chinese).
- [15] 李献锐, 王娜, 焦留国, 等. 纳米级铁酸锰制备、表征及对 Cr(VI) 的吸附作用[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2013, 37(6):614-617.
LI X R, WANG N, JIAO L G, et al. Preparation and characterization of nanosized MnFe_2O_4 particles and its adsorption for Cr(VI) [J]. Journal of Hebei Normal University/Natural Science Edition, 2013, 37(6):614-617(in Chinese).
- [16] BROOKSHAW D R, COKER V S, LLOYD J R, et al. Redox interactions between Cr(VI) and Fe(II) in bioreduced biotite and chlorite. [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(19):11337-11342.
- [17] SARKAR B, NAIDU R, KRISHNAMURTI G S, et al. Manganese(II)-catalyzed and clay-minerals-mediated reduction of chromium(VI) by citrate.[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(23):13629-13636.