DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-43005

凹凸棒负载非晶态零价铁去除水体中的Cr(Ⅵ)

郑春莉[1]，林子深[1]，王　辉[2]，王振兴[3,4]

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院，西安 710049；
2. 江苏泰斯特专业检测有限公司，宿迁 223834；
3. 生态环境部华南环境科学研究所，广州 510655；
4. 国家环境保护水环境模拟与污染控制重点实验室，广州 510655)

摘　要：以非晶零价铁(AZVI)为核心，采用液相还原法将AZVI负载到凹凸棒(ATP)表面制备凹凸棒负载非晶态零价铁复合材料(ATP-AZVI)，考察其对Cr(Ⅵ)的去除特性；并通过扫描电子显微镜、原子力显微镜、X射线衍射仪和比表面积分析仪等手段对复合材料进行表征，验证负载的可靠性及去除Cr(Ⅵ)机理。结果表明：非晶态零价铁分散在凹凸棒的表面，团聚效应得到缓解，相比于晶态零价铁负载凹凸棒复合材料(ATP-ZVI)，ATP-AZVI的比表面积更大、亲水性能更好。ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)有很好的去除效果，反应30 min即可去除97.4%的Cr(Ⅵ)，试验也证明AZVI负载凹凸棒适用性很强。去除机理研究表明，ATP减缓了AZVI的团聚，加快了电子传递，Cr(Ⅵ)被还原成Cr(Ⅲ)后与Fe(Ⅲ)沉淀在材料表面，从而达到去除的目的。

关键词：凹凸棒；非晶态零价铁；负载；六价铬；去除机理

文章编号：1004-0609(2022)-11-3434-14　　**中图分类号**：X703　　**文献标志码**：A

引文格式：郑春莉, 林子深, 王　辉, 等. 凹凸棒负载非晶态零价铁去除水体中的Cr(VI)[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3434−3447. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-43005

ZHENG Chun-li, LIN Zi-shen, WANG Hui, et al. Removal of Cr(Ⅵ) in aqueous solution by amorphous zero-valent iron supported on attapulgite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3434−3447. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-43005

重金属离子普遍存在于自然环境中，对人类健康造成巨大危害[1]。其中六价铬(Cr(Ⅵ))是水环境系统中存在最广泛的重金属之一，因其具有致癌、染色体畸变、肝损伤和可移动性而严重威胁公共安全[2]。相比之下，Cr(Ⅲ)物种相对稳定，毒性较低。在各种Cr(Ⅵ)去除技术中，将Cr(Ⅵ)还原为毒性较小的Cr(Ⅲ)更为可靠。近年来，零价铁(Zero valent iron, ZVI)在重金属处理中崭露头角[3−4]。当零价铁材料与不同类型的污染物接触时，如重金属、卤代有机化合物、抗生素、偶氮染料和硝酸盐，在还原作用、表面络合作用、沉淀作用以及类芬顿降解等多个反应机制下，上述污染物被快速、高效地从环境介质中去除，从而达到净化的目的[5−6]。与传统方法相比，ZVI具有价格低廉、无毒无害、还原性强、吸附性良好和反应速率快等特点，逐渐成为污染物处理的高效反应介质[7]。

基金项目：国家科技重大专项(2019YFC1804800)；广东省林业科技计划项目(2020-KYXM-08)；广州市珠江科技新星专项(201710010065)

收稿日期：2022-03-11；**修订日期**：2022-04-12

通信作者：王振兴，教授级高级工程师，博士；电话：15920128016；E-mail：wangzhenxing@scies.org

从物质的状态上零价铁分为晶态零价铁和非晶态零价铁(Amorphous zero valent iron, AZVI)，SHEN 等[8]研究发现非晶态零价铁的 Fe—Fe 键更长，更易断裂，表明非晶态零价铁更易供出电子。从能量的角度来看，非晶相比晶态相能量更高，且非晶相处于能量上不稳定状态，非晶催化剂材料更活泼[9]。LIU 等[10]在泡沫铜上合成了非晶态硫化钴薄膜，通过与晶体对应物相比，非晶态硫化钴中无序且富含缺陷的微观结构促进了催化过程。ZHUANG 等[11]研究发现，无定形磷酸铁材料显著提高了电荷转移，可以将电荷转移过程的能垒降低近 25%。ZHANG 等[12]使用磷化的方法合成了无定形 CoFeP 纳米片，研究表明无定形的 CoFeP 纳米片可以暴露更多的活性位点，加快电子输运。

然而，对于零价铁而言，无论晶态相还是非晶态相，ZVI 本身都具有团聚效应[13]，这无疑影响了零价铁材料的电子传递，导致其反应活性降低。为了解决这个问题，很多学者将 ZVI 负载到有机材料上，比如蒙脱石、石墨和活性炭[14−16]，从而提高分散性。在众多材料中，凹凸棒土(Attapulgite, ATP)作为一种天然矿石，价格低廉，比表面积相对较高，对环境无危害，作为潜在的支撑材料引起了广泛的兴趣。CHEN 等[17]采用化学氧化聚合和液相还原法成功制备了聚吡咯/凹凸棒负载纳米零价铁复合材料，在聚吡咯/凹凸棒的作用下，零价铁的分散性和反应活性都得到了极大提高，25 min 后该复合材料即可去除 99.59% 的萘酚绿 B，远远高于零价铁的去除效率；徐海玉等[18]以有机凹凸棒土为载体负载纳米零价铁，研究发现降低铁土比能有效改善零价铁的团聚行为，增强了对 Cr(Ⅵ)的去除能力。研究人员常聚焦在晶态零价铁的负载，很少关注非晶零价铁负载的材料。鉴于这种情况，本文作者以 ATP 为基底材料，制备了非晶零价铁负载在 ATP 上的复合材料(ATP-AZVI)，利用扫描电镜和能谱分析(SEM-EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、比表面积分析(BET)和原子力显微镜(AFM)等方式研究了 ATP-AZVI 的形貌特征和物理性质，考察了不同条件下 ATP-AZVI 去除 Cr(Ⅵ)的能力，并分析了其反应机理。

1　实验

1.1　主要试剂

氯化钠、氯化钙、氯化镁、硼氢化钠、硫酸钠、碳酸钠、四水氯化亚铁、重铬酸钾和乙二胺(EDA)，药品均为分析纯。凹凸棒(ATP)是从中国甘肃省白银市获得的。河北 ATP、河南 ATP、江苏 ATP 均购自西安诺大瑞有限公司，所有药品和材料使用前无需进一步纯化。试验过程中所有水均采用 Milli-Q 超纯水制备。

1.2　材料制备

根据 SHEN 等[8]制备非晶零价铁的方法，本文作者在此基础上加以修改，具体步骤如下：通过在 0.06 mol/L $FeCl_2·4H_2O$ 溶液中混合 1 g 凹凸棒制备了 ATP 悬浮液；随后向悬浮液中加入 0.69 mol/L 乙二胺，使用电动搅拌器混合 5 min；然后使用蠕动泵向混合溶液中滴加 1.34 mol/L $NaBH_4$。对于 ATP-ZVI 的合成，除不添加乙二胺外，其他合成步骤同上。

添加 $NaBH_4$ 完成后，所有样本合成反应混合物再继续搅拌 15 min。然后，将生成的沉淀用磁铁分离，用脱氧超纯水洗涤，真空环境下用冷冻干燥机干燥。所有合成过程均在高纯度 N_2 气体的保护下进行。材料合成后均储存在真空干燥器中，直至进一步使用。

1.3　材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM，SU8010)、透射电子显微镜(TEM，JEM 2100 F)和原子力显微镜(AFM，BRUKER Dimension Icon)记录材料的形貌特征。通过 X 射线衍射仪(XRD，Bruker D8 Advance)和激光共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw)分析了材料结构。磁化磁滞回线由磁测量系统(MPMS-squid VSM-094)在室温下测量。通过 X 射线荧光光谱法(XRF，Bruker S8 Tiger)测定了各种 ATP 的组成。X 射线光电子能谱分析(XPS，Thermo Scientific ESCALAB Xi+)是在带有 Al K_α 辐射器的 ESCALAB 250Xi 上进行的。光学接触角测量仪

(CA，DSA100S)用于检测材料的亲水性。比表面积由 77 K 下的 Brunauer-Emmett-Teller 氮吸附等温线测定。采用 Zeta 电位分析仪(Malvern, Zetasizer Nano ZSE)对 ATP 和 ATP-AZVI 在不同 pH 值下进行了 Zeta 电位分析。

1.4 批实验

除非另有说明，否则 Cr(Ⅵ)去除实验在室温(25 ℃)下进行，而且 Cr(Ⅵ)溶液的初始 pH=3.0。在典型的 Cr(Ⅵ)去除过程中，将 50 mg 不同的材料加入 100 mL 含 20 mg/L Cr(Ⅵ)的溶液中，在转速为 170 r/min 的机械摇床上震荡。间隔一定时间，收集 1 mL 液体上清液用于后续分析。采用控制变量法探究了初始 pH 值(1.0~12)、离子强度(0~1.0 mol/L)、PAC/CF 投加量(0.08~0.8 g/L)、吸附时间(2~240 min)、初始浓度(2~100 mg/L)和温度(15~35 ℃)对 PAC/CF 吸附性能的影响反应结束后，分离液体上清液和材料，以进行进一步表征。Cr(Ⅵ)浓度采用《二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7466—87)测定。使用 pH 计(LEICI，PHS-25，中国)监测反应系统的 pH 值。为了研究溶液 pH 值对 Cr(Ⅵ)去除的影响，使用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 将溶液的初始 pH 值调节至指定值。在存在氯化镁、氯化钙、氯化钠、碳酸钠和硫酸钠的情况下，研究了阴离子和阳离子对 Cr(Ⅵ)去除的影响。所有试验均重复进行 3 次并计算结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 ATP-AZVI 的表征

2.1.1 扫描电镜及能谱(SEM-EDS)分析

通过 SEM 表征了 ATP-AZVI 复合材料的形貌，结果如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出，非晶零价铁颗粒大小均匀，粒径在 500 nm 左右，与图 1(a)插图的晶态零价铁比较，可以发现非晶零价铁比晶态零价铁的粒径大，这与 SUN 等[19]的研究结果一致。从图 1(b)可以看出，AZVI 之间并没有发生严重的聚集现象，这有利于 AZVI 电子的传递，可以提高污染物的去除效率。可以在进一步的放大 SEM 像(见图 1(c))中看到凹凸棒在零价铁之间，呈现纤维棒状晶体，棒状之间交织排列，周围存在层状杂质。图 1(d)中 EDS 能谱分析反映出 AZVI 是由 Fe 和

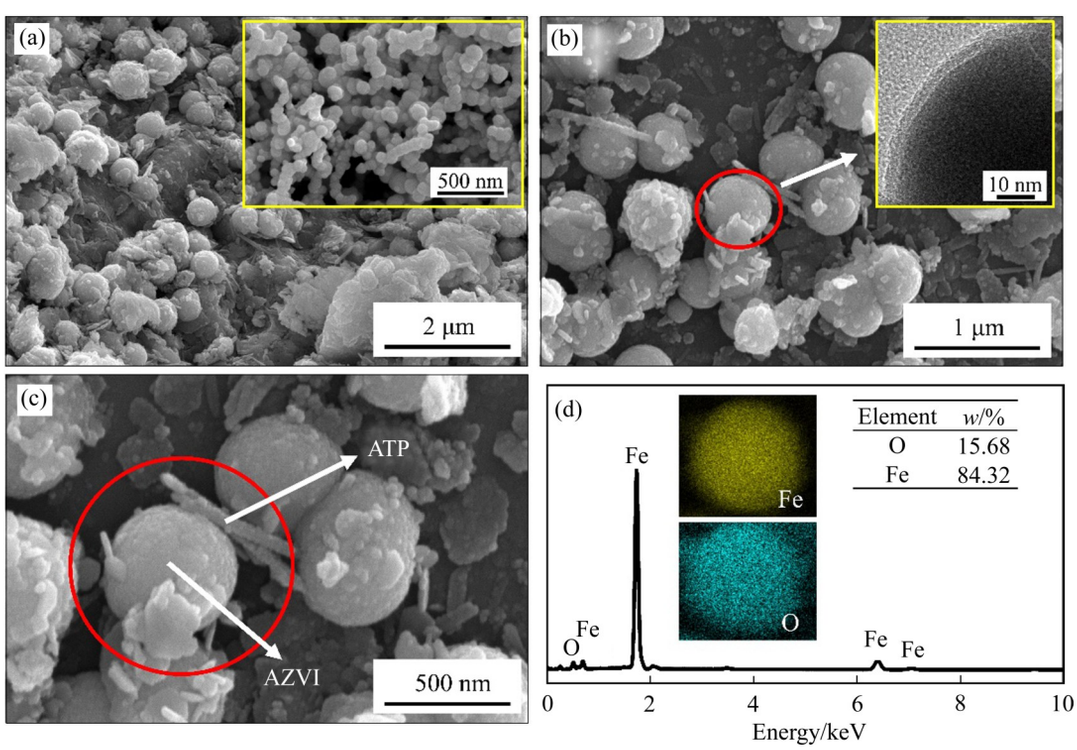

图 1 ATP-AZVI 的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 1 SEM images((a)−(c)) and EDS pattern(d) of ATP-AZVI composite (Fig. 1(a) inset is SEM image of crystalline ZVI, Fig. 1(b) inset is TEM image of AZVI)

O分布组成，两种元素的图案一致，另外O峰的出现表明非晶零价铁外层有均匀的氧化铁壳，从图1(b)的插图也可以观察到AZVI的核壳结构，这与大多数晶体零价铁的结构相同[20]。

2.1.2　孔结构（BET）分析

本试验同时制备了晶态零价铁负载凹凸棒复合材料(ATP-ZVI)，通过BET分析证实了晶态零价铁和非晶态零价铁负载凹凸棒之后的不同之处。图2(a)和(b)所示为ATP、ATP-ZVI和ATP-AZVI的N_2吸附–脱附曲线和孔径分布曲线。从结果可以看出，负载之前的ATP比表面积为58.54 m^2/g，平均孔径为5.89 nm，由于负载之后零价铁材料堵塞了凹凸棒的孔道，负载之后，两种复合材料表面积变小，而平均孔径变大，但ATP-AZVI表面积比ATP-ZVI大，可能是由于AZVI的颗粒比ZVI大，不容易堵塞ATP孔道。ATP-AZVI的表面积较大，说明更有利于与污染物接触，也能为反应产物提供更大的沉淀面积。从图2(b)也可以证实介孔是所有材料的主要部分。本试验所用的凹凸棒以及制备的ATP-AZVI复合材料的比表面积、总孔容和平均孔径测试结果见表1。

2.1.3　X射线衍射（XRD）分析

为了对比ATP-ZVI和ATP-AZVI的晶体结构，用XRD表征分析了凹凸棒和两种复合材料，结果如图3所示。从图3可以看出，8.42°、13.62°、19.93°、20.78°、26.64°、28.01°、35.06°处的衍射峰分别与凹凸棒特征峰(110)、(130)、(040)、(310)、(231)、(400)、(440)相对应(JCPDS No.21－0958)[21]。ATP-ZVI在44.6°出现零价铁的特征峰(JCPDS No.06－0696)[22]，而ATP-AZVI仅在44.6°左右出现一个宽平化的漫散射峰，没有结晶相对应的晶化峰，说明在凹凸棒上负载的零价铁为非晶状态。以上数据表明非晶态零价铁成功负载到ATP材料上。

2.1.4　光学接触角和原子力显微镜分析

进一步地采用光学接触角和原子力显微镜从微观角度解析ATP-ZVI和ATP-AZVI的细微差别，结果如图4所示。图4(a)和(b)展示了接触角的结果，ATP-AZVI的接触角为16.6°，小于ATP-ZVI的18.9°，这表明ATP-AZVI更亲水，有利于接触亲水污染物，从而将污染物降解消除。原子力显微镜测量了两种材料的表面粗糙度，结果如图4(c)和(d)所

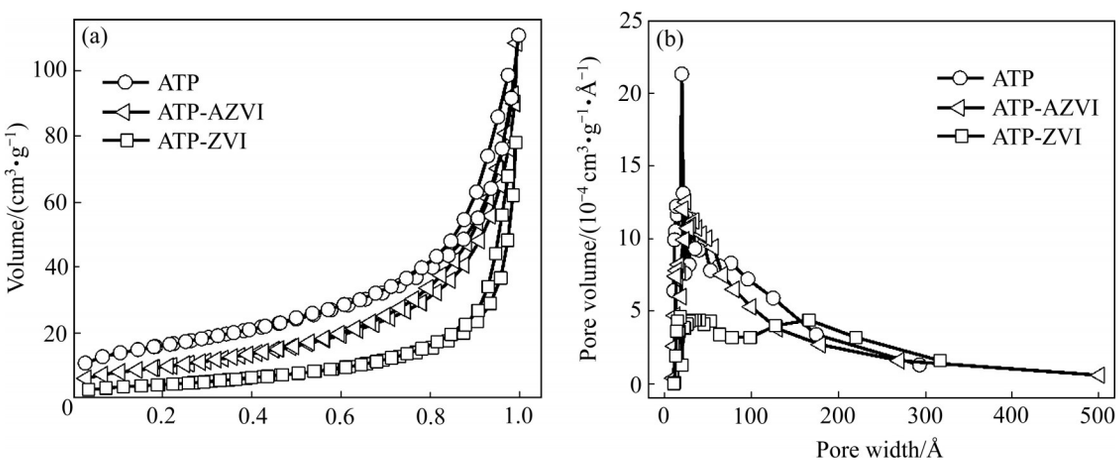

图2　材料低温N_2吸附–脱附曲线和材料孔径分布曲线

Fig. 2　N_2 adsorption-desorption isotherms of materials(a) and pore size distribution curves of materials(b)

表1　材料的BET测试结果

Table 1　Results of BET analysis for materials

Material	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
ATP	58.54	0.17	5.89
ATP-ZVI	11.19	0.14	27.09
ATP-AZVI	35.86	0.17	13.12

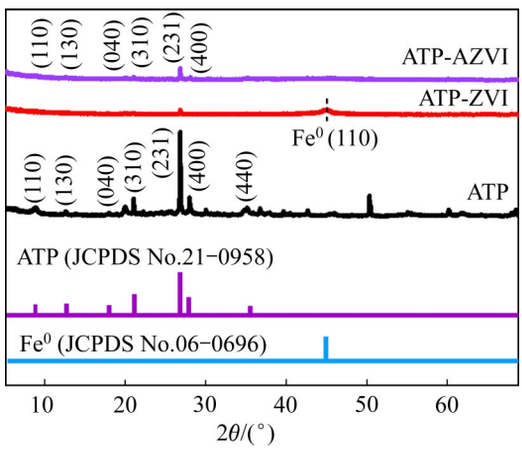

图 3 ATP、ATP-ZVI 和 ATP-AZVI 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of ATP, ATP-ZVI and ATP-AZVI

示，ATP-AZVI 的表面粗糙度值 R_q 为 0.208 nm，而 ATP-ZVI 的表面粗糙度为 0.284 nm，二者比较表明 ATP-AZVI 表面更加平滑，有利于与污染物接触，这与接触角的结果一致。

2.1.5 磁滞曲线分析

磁化曲线的特性决定了磁性材料在实际应用中分离的难度[23]。本试验在室温和外加磁场强度 10000 Oe 的状态下，用振动样品磁强计研究了 ATP-AZVI 的磁性能。结果如图 5 所示，从图 5 中可以看出 ATP-AZVI 具有高饱和磁性，ATP-AZVI 的饱和磁化强度为 138.7 emu/g，另外图 5 的插图也可以证实 ATP-AZVI 的磁性特征有助于材料在水体中分散，而且在磁铁的作用下可以从水溶液中有效分离。结果表明，ATP-AZVI 具有优异的磁性能，高磁化强度有助于在外加磁场的情况下从液相中分离出来，降低了在实际应用中的能耗。

2.2 ATP-AZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除

2.2.1 不同状态零价铁负载 ATP 材料去除 Cr(Ⅵ)的比较

在温度为 25 ℃、pH=3.0、Cr(Ⅵ)初始浓度为 20 mg/L 且材料的投加量为 0.5 g/L 的条件下，ATP、ATP-ZVI 和 ATP-AZVI 对 Cr(Ⅵ)的去除情况如图 6(a)和(b)所示。从图 6(b)的结果可以看出 ATP 对 Cr(Ⅵ)没有任何去除效果，而 ATP-ZVI 和 ATP-AZVI 在 30 min 内分别去除了 51.3% 和 97.4% 的 Cr(Ⅵ)。负载之后材料的高效去除得益于零价铁在 ATP 基体上的均匀分布。在所有材料的试验中，ATP-AZVI 复合材料是最高效的。根据余建林等[7]的研究结果可知，非晶态催化材料不仅拥有丰富的活性位点，而且更容易使活性位点形成有助于催化反应的形态，从而提高了反应速率；另外，张文静等[24]研究表明，凹凸棒可以促进电子转移。因此，本试验所制备的非晶态零价铁相比于晶态零价铁更容易向外提供电子并参与还原反应，从而加快了 Cr(Ⅵ)的去除。图 6(c)的拟合曲线表明拟二级动力学模型可以准确地解释零价铁及其复合材料对 Cr(Ⅵ)的去除，结果表明，化学吸附是吸附的限速步骤。为了研究材料在去除 Cr(Ⅵ)时的差别，检测了反应过程中 pH 的变化，图 6(d)的结果表明二

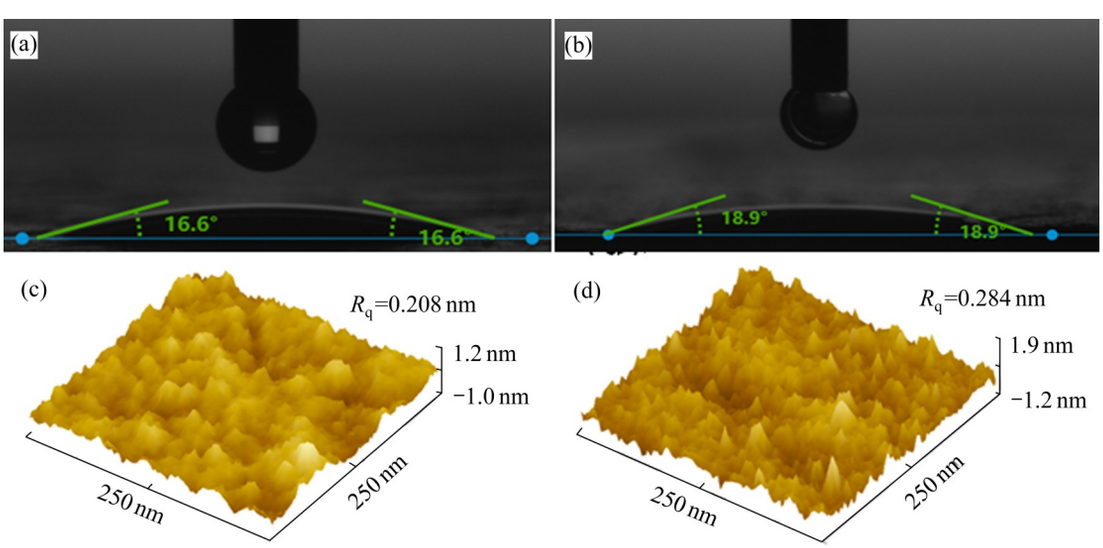

图 4 ATP-AZVI 和 ATP-ZVI 的光学接触角和以及 ATP-AZVI 和 ATP-ZVI 的 AFM 图

Fig. 4 Contact angles of ATP-AZVI(a) and ATP-ZVI(b), AFM images of ATP-AZVI(c) and ATP-ZVI(d)

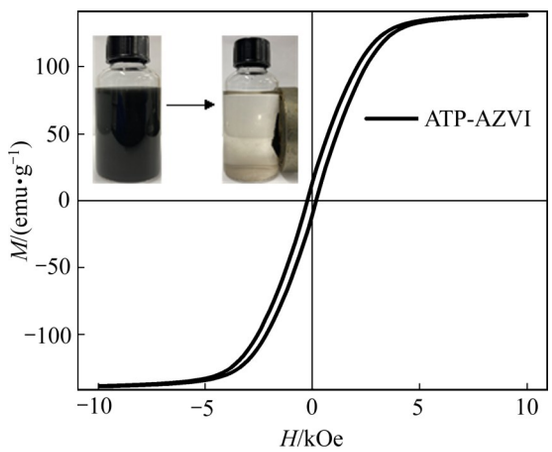

图5　ATP-AZVI的磁滞回线谱图

Fig. 5　Hysteresis loop spectrum of ATP-AZVI

者反应的体系pH值均有所上升，这是由于反应过程中消耗H^+，并产生了OH^-，具体反应如式(1)~(6)所示：

$$2Fe^0+Cr_2O_7^{2-}+14H^+\longrightarrow 2Cr^{3+}+2Fe^{3+}+7H_2O \quad (1)$$

$$Fe^0+CrO_4^{2-}+8H^+\longrightarrow Cr^{3+}+Fe^{3+}+4H_2O \quad (2)$$

$$Fe^0+O_2+2H_2O\longrightarrow 2Fe^{2+}+4OH^- \quad (3)$$

$$Fe^0+2H_2O\longrightarrow Fe^{2+}+H_2+2OH^- \quad (4)$$

$$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+\longrightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O \quad (5)$$

$$3Fe^{2+}+CrO_4^{2-}+8H^+\longrightarrow Cr^{3+}+3Fe^{3+}+4H_2O \quad (6)$$

从图6(d)也可以看出ATP-AZVI的pH值上升显著快于ATP-ZVI，最终体系中的pH值稳定在8.34，说明ATP-AZVI样品可能具有更高的腐蚀速率；而ATP-ZVI的pH值稳定在6.35，这是因为ATP对Cr(VI)没有起到去除作用，所以溶液的pH没有发生变化。

2.2.2　溶液pH和离子强度对ATP-AZVI去除Cr(VI)的影响

溶液的pH值会影响吸附质的状态和吸附剂的表面电荷[25]。在相同的试验条件下，采用0.1 mol/L HCl或NaOH调节溶液的pH值，检测了

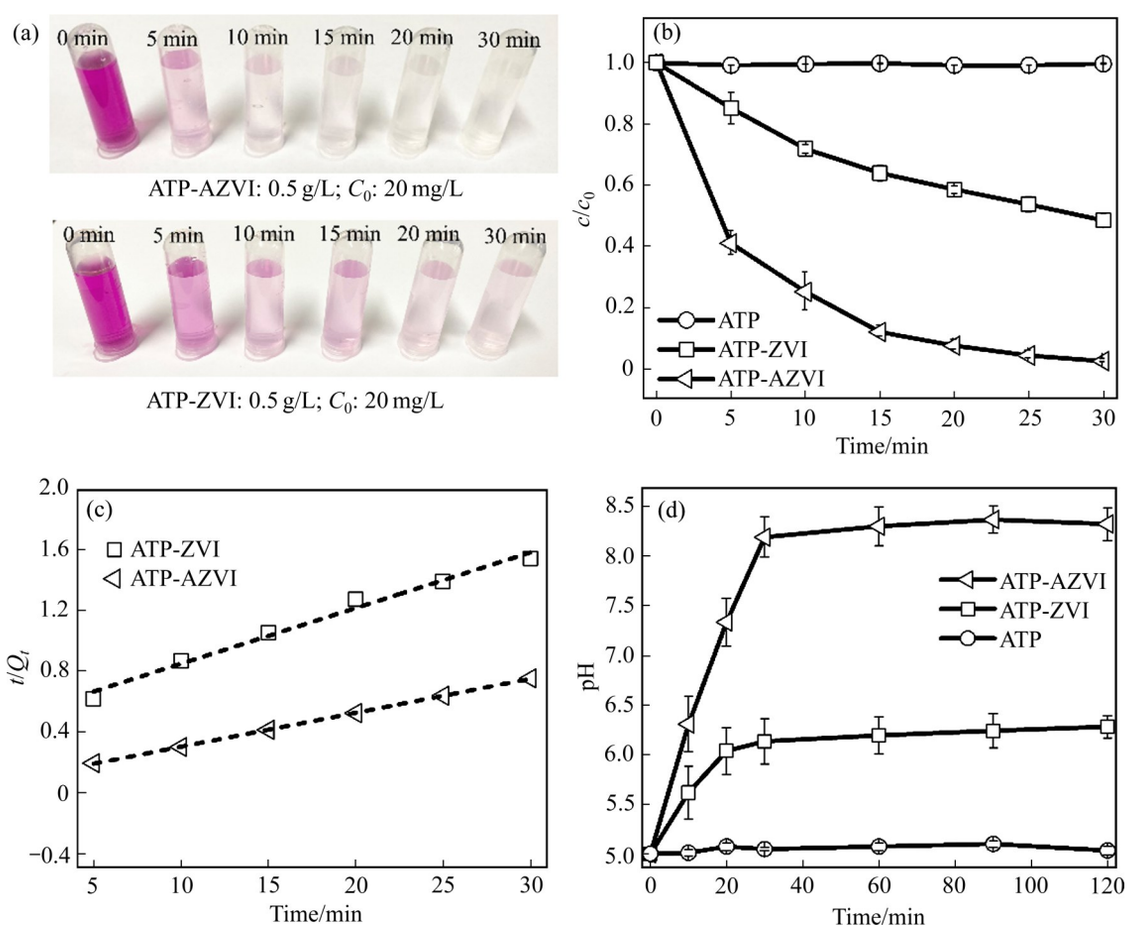

图6　ATP-AZVI和ATP-ZVI去除Cr(VI)的显色效果图，不同材料对Cr(VI)去除效果，Cr(VI)在不同材料上的吸附动力学曲线以及不同材料去除Cr(VI)时的pH值变化

Fig. 6　Color development effect of ATP-AZVI and ATP-ZVI on Cr(VI)(a), removal of Cr(VI) by different materials(b), adsorption kinetics of Cr(VI) onto different materials(c) and pH changes of Cr(VI) removal by different materials(d)

溶液的pH值对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)的影响，结果如图7(a)所示，当pH值低于8时，ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)的去除率保持在95%以上。当pH值增加到11时，去除率下降到64%。采用Zeta电位测试了ATP和ATP-AZVI的等电点(pH_{zpc})，结果如图7(b)所示。从图7(b)可以看出ATP没有等电点，而负载非晶零价铁之后，ATP-AZVI的零电荷点为7.7，当pH值小于零电荷点7.7时，材料表面带正电，而Cr(Ⅵ)的主要物质是$HCrO_4^-$，因此在pH值低于8时，促进了材料与Cr(Ⅵ)的静电引力，另外由前人所述，ZVI去除Cr(Ⅵ)的主要活性物质是内核Fe^0腐蚀产生的Fe^{2+}[26]，因此酸性环境额外加速了Fe^0腐蚀，从而加速了对Cr(Ⅵ)的去除。在碱性情况下，材料表面带有更多的负电荷，阻碍了对Cr(Ⅵ)吸附，从而抑制了反应的进行。

通常在水环境中共存的阳离子通过与目标离子争夺吸附位点而抑制反应过程[27]，因此检测了在不同阳离子存在下ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)的去除能力，结果如图7(c)所示，在存在竞争性单价阳离子(Na^+)的情况下，ATP-AZVI的Cr(Ⅵ)去除能力未受影响。将Na^+浓度增加到20×10^{-6}，也不会影响材料对Cr(Ⅵ)的去除能力。二价阳离子(Ca^{2+}或Mg^{2+})的存在会略微降低ATP-AZVI的Cr(Ⅵ)去除能力，当Ca^{2+}或Mg^{2+}浓度增加到20×10^{-6}时，ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)去除能力分别为95.1%和98.8%，这表明ATP-AZVI的性能可能在较高的硬水中受到一定程度的抑制。还研究了4种浓度水平(0、5×10^{-6}、10×10^{-6}和20×10^{-6})下不同共存阴离子(氯离子、硫酸盐和碳酸盐)对Cr(Ⅵ)去除的影响，其结果如图7(d)所

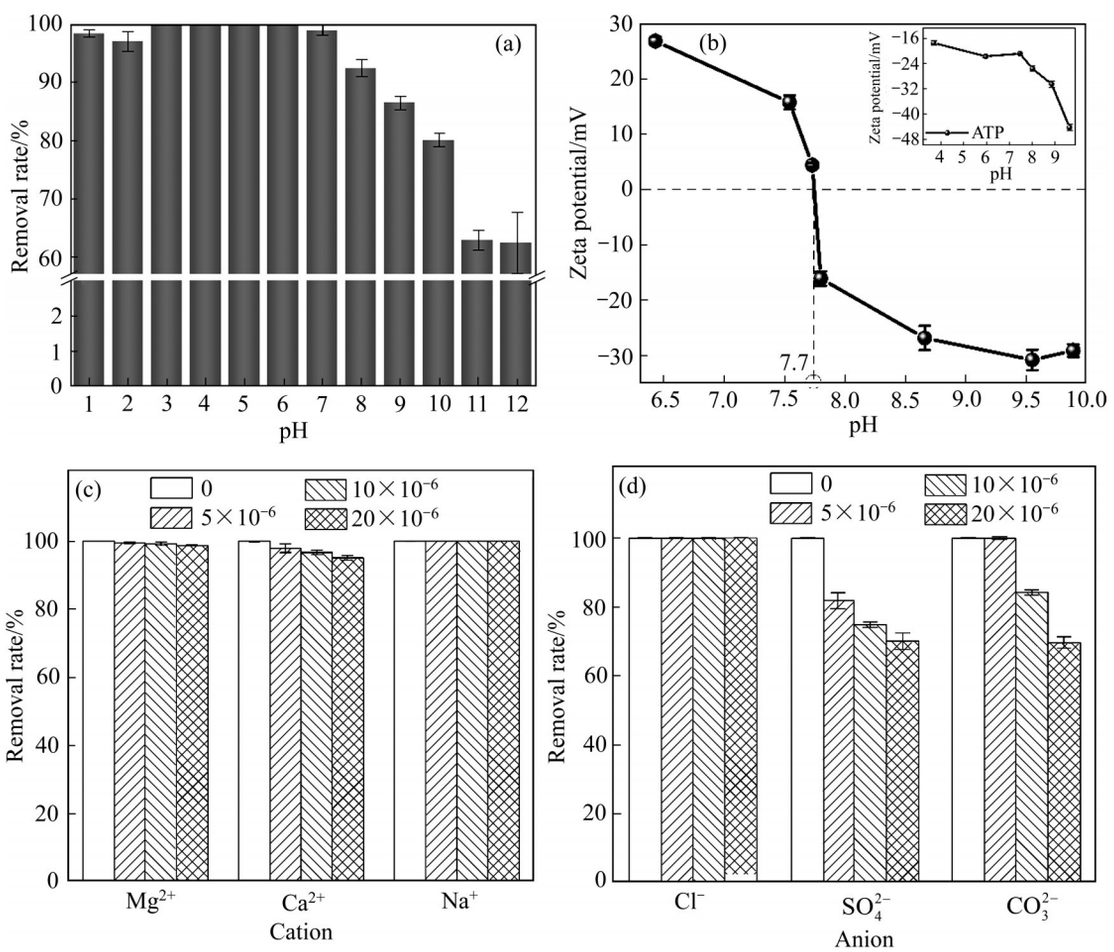

图7 pH值对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)的影响、ATP-AZVI和ATP的Zeta电位图、不同Na^+浓度时阳离子对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)的影响以及阴离子对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)的影响

Fig. 7 Effect of pH on removal of Cr(Ⅵ) by ATP-AZVI(a), Zeta potential diagrams of ATP-AZVI and ATP, effect of cations on removal of Cr(Ⅵ) by ATP-AZVI(c) and effect of anions on removal of Cr(Ⅵ) by ATP-AZVI at different Na^+ concentrations(d)

示。低浓度阴离子对Cr(Ⅵ)去除的影响较小，但随着阴离子浓度的增加，去除率明显降低。氯离子的存在并不影响ATP-AZVI的去除性能，而在20×10^{-6}的硫酸盐存在下ATP-AZVI仅去除了70.0%的Cr(Ⅵ)，在同等浓度碳酸盐的存在下去除了69.6%的Cr(Ⅵ)。因此，硫酸盐和碳酸盐会对Cr(Ⅵ)的去除产生负面影响，导致ATP-AZVI的去除性能显著降低。

2.2.3　初始浓度和投加量对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)的影响

在溶液pH=3.0、投加量为0.5 g/L、反应时间为120 min、温度25 ℃的条件下，Cr(Ⅵ)初始质量浓度对ATP-AZVI去除效果的影响如图8(a)所示。从图8(a)可以看出，在初始质量浓度20 mg/L以下，ATP-AZVI均可以在去除100%的Cr(Ⅵ)；但随着Cr(Ⅵ)初始质量浓度进一步的升高，在20 mg/L以后，去除率快速下降，同时在初始质量浓度大于40 mg/L之前，Cr(Ⅵ)的吸附容量Q_e快速增加，在40 mg/L之后，吸附容量缓慢增加直至达到平衡。图8(a)的结果表明，ATP-AZVI表面的活性位点与污染物的接触几率随着溶液中Cr(Ⅵ)浓度不断增加而增加，这也导致ATP表面的AZVI还原Cr(Ⅵ)的几率增大，所以吸附容量在不断增加。但是在投加量一定情况下，ATP-AZVI表面的活性位点数量有限，随着还原反应的进行，活性位点也在不断消耗，同时，溶液中Cr(Ⅵ)的残余量也在增加，导致去除率下降。

在溶液pH=3.0、Cr(Ⅵ)初始质量浓度为20 mg/L、反应时间为60 min、温度25 ℃的条件下，改变ATP-AZVI的投加量，观察对ATP-AZVI去除效果的影响，结果如图8(b)所示，在反应进行初期，ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)的去除率随着吸附剂用量的增加而增加。当投加量超过0.5 g/L后，ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)的去除率达到100%，这是由于ATP-AZVI的用量太大，导致溶液中充满过量的ATP-AZVI活性位点。因此，考虑到成本问题，最佳投加量为0.5 g/L。

2.2.4　不同产地ATP负载AZVI对Cr(Ⅵ)的去除

为了研究非晶态零价铁负载凹凸棒的适用性，购买了不同产地的ATP。XRF检测不同产地ATP的组成，结果如表2所列，从表2可以发现，尽管3种凹凸棒的产地不同，但所有ATP的组成基本一致，只是含量上有所差别。使用XRD观察了负载之后零价铁的晶型结构，结果如图9(a)~(c)所示，从XRD结果可以看出，所有凹凸棒负载的非晶零价铁材料都具有无定形结构。从图9(a′)~(c′)的去除效率图中可以发现，正如先前预期的结果一样，所有负载非晶态零价铁的凹凸棒复合材料获得了出色的Cr(Ⅵ)去除性能，产地为河北、河南和江苏的ATP负载非晶态零价铁材料对Cr(Ⅵ)的去除率分别为97.7%、93.2%和89.6%，尽管去除率有所差别，但相较于ATP负载晶态零价铁材料都有很大的提高。前期研究表明凹凸棒石中的硅酸铝是零价铁的有效载体[28]，因此可以推断凹凸棒石中硅酸铝含量的不同可能是上述三种材料对Cr(Ⅵ)去除性能不同的主要原因。这些结果证实，非晶态零价铁负载凹凸棒是一种可以广泛使用的零价铁改性方法。

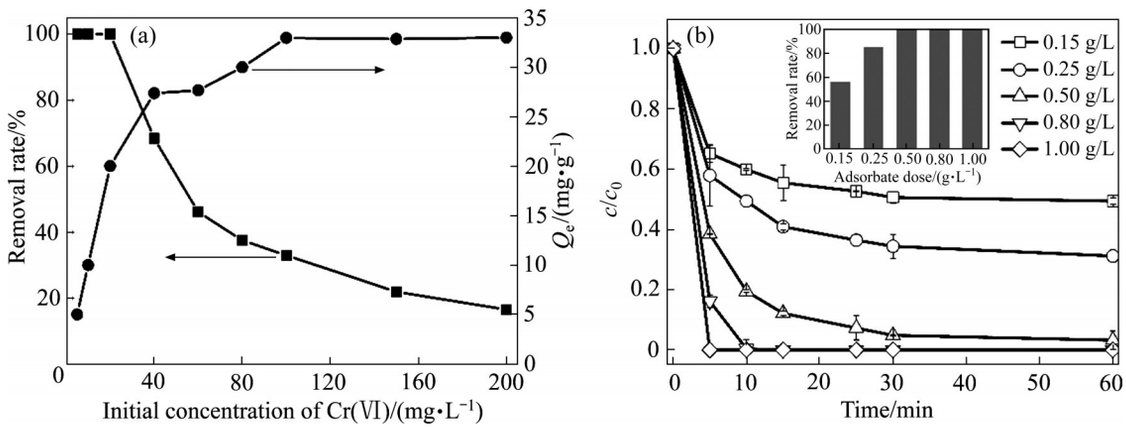

图8　初始浓度对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)的影响和ATP-AZVI投加量对去除Cr(Ⅵ)的影响

Fig. 8　Effect of initial mass concentration on removal of Cr(Ⅵ) by ATP-AZVI(a) and effect of ATP-AZVI dosage on removal of Cr(Ⅵ) by ATP-AZVI(b)

表 2 不同产地 ATP 的化学组成

Table 2 Chemical constitutes of ATP from different origins (X-ray fluorescence data)

Origin	Mass fraction/%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5
Hebei	60.3	16.7	8.9	4.8	2.9	2.4	1.3	1.2
Henan	53.9	14.1	7.1	11.3	8.7	2.2	1.2	1.2
Jiangsu	45.5	12.3	10.5	14.9	10.7	2.6	2.0	1.2

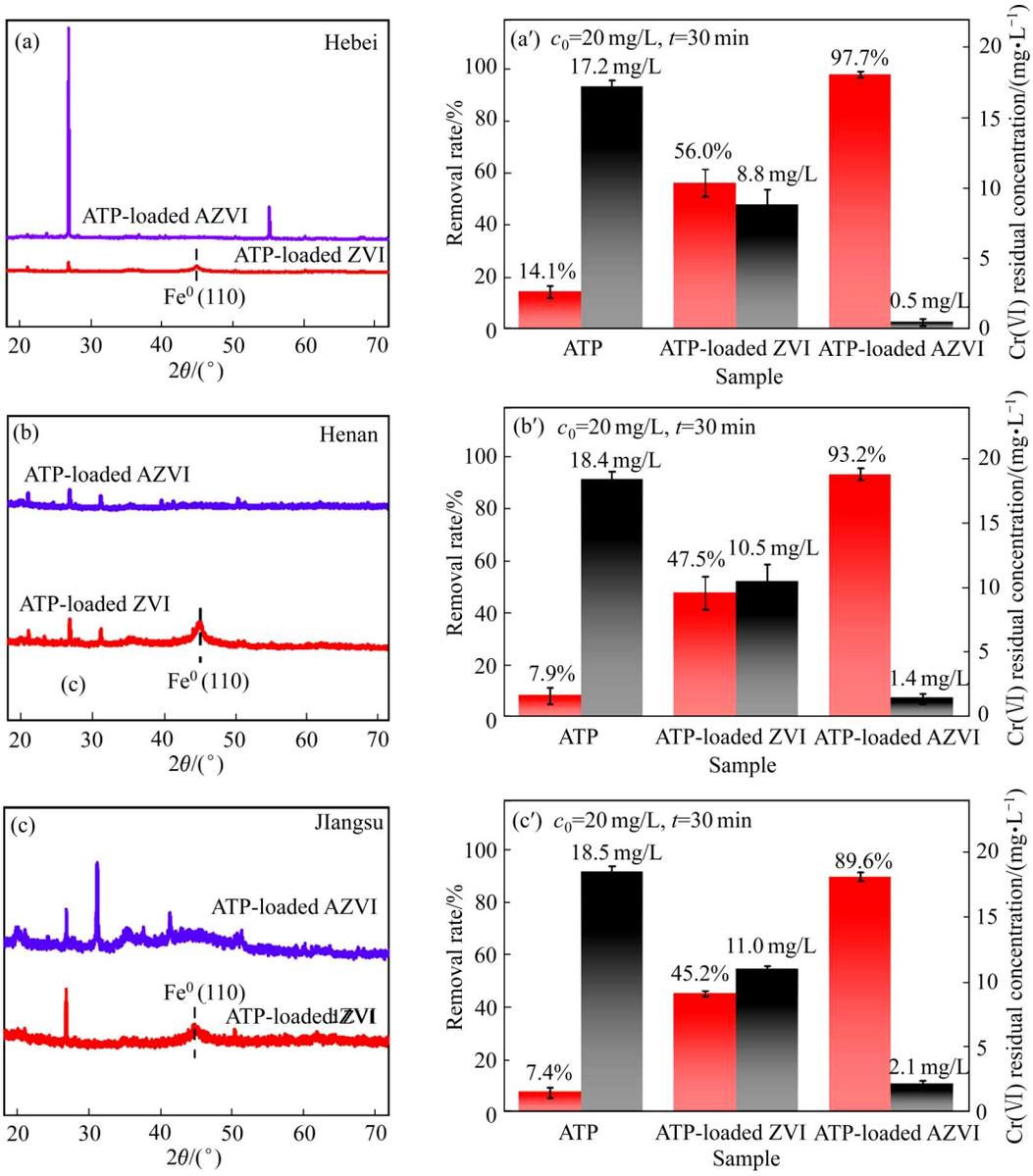

图 9 ZVI 和 AZVI 负载不同产地 ATP 的 XRD 谱以及不同材料在 30 min 内的 Cr(Ⅵ)去除性能

Fig. 9 XRD patterns((a), (b), (c)) of material and Cr(Ⅵ) removal performance((a′), (b′), (c′)) of different materials within 30 min: (a), (a′) Hebei; (b), (b′) Henan; (c), (c′) Jiangsu

2.3 ATP-AZVI 去除 Cr(Ⅵ)之后的表征和机理探讨

对反应之后 ATP-AZVI 材料进行 XRD 检测，结果如图 10(a)所示。从图 10(a)中可以看到 35.5°和 62.7°的峰对应 α-Fe_2O_3[29]，说明零价铁在水和氧气的存在下被氧化为 α-Fe_2O_3。在反应后的 XRD 谱中，2θ 为 46.8°出现新的峰，与 γ-FeOOH 的特征峰相符[30]；通过卷积 Cr 2p 的 XPS 峰(见图 10(b))来鉴

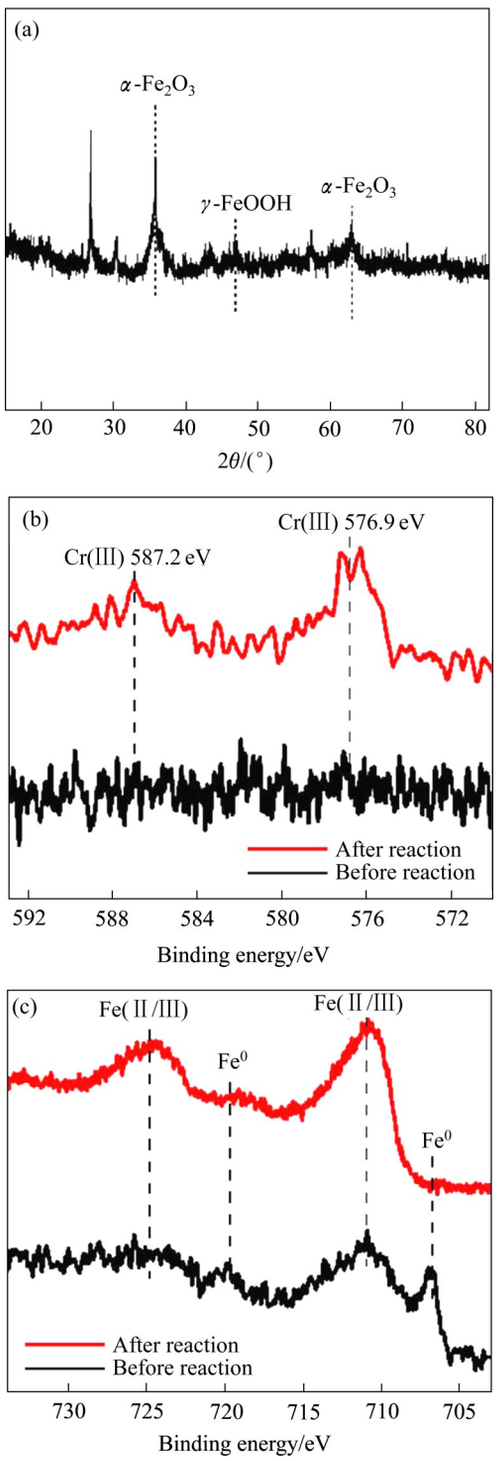

图 10　反应后 ATP-AZVI 的 XRD 谱以及 ATP-AZVI 去除 Cr(VI)前后的 Cr 2p XPS 谱和 Fe 2p XPS 谱

Fig. 10　XRD pattern of ATP-AZVI after reaction(a), Cr 2p (b) and Fe 2p(c) XPS spectrum before and after removal of Cr(VI) by ATP-AZVI

定 Cr 的价态，从图 10(b)的结果可以看到反应前材料表面没有 Cr 的存在，反应后材料表面 576.9 eV 和 587.2 eV 的特征峰表示 Cr(III)[31]，而且反应后材料表面未发现 Cr(VI)的特征峰；从图 10(c)可以看出对于反应之前的 ATP-AZVI，726~724 eV 和 713~709 eV 宽峰是 Fe(II/III)，721~719 eV 和 707.5~706 eV 属于 Fe(0)的特征峰[32]；反应之后，Fe(II/III)峰变窄并变得更尖，而 Fe(0)峰减弱，说明 Fe(0)被氧化为 Fe(II/III)，XPS 结果表明，反应结束后溶液中的 Cr(VI)被 ATP-AZVI 还原为 Cr(III)，并覆盖在材料的表面。

图 11 所示为反应之后 ATP-AZVI 的 SEM 和 TEM 像。从图 11(a)可以看到反应之后的 AZVI 被腐蚀，表面变得很粗糙，而且图 11(b)可以看到材料的表面附着了大量沉积物，这是由于 AZVI 被氧化产生 Fe(III)、Cr(VI)被还原形成 Cr(III)，二者结合沉淀在材料表面。通过 TEM 进一步观察反应之后的 ATP-AZVI 图像，图 11(c)展示出反应之后 ATP-AZVI 几乎被消耗掉，形成了许多“针状”腐蚀产物，从图 11(d)可以看出这些“针状”物质为纤铁矿，这个结果和 XRD 一致，表面 AZVI 被氧化后最终形成羟基氧化铁存在于材料表面。

根据 HU 等[33−35]的研究结果可知，零价铁除去 Cr(VI)经历吸附、还原和共沉淀，当零价铁在和 Cr(VI)溶液混合时，水和氧气与液体里的铁核接触，并随后促进了零价铁腐蚀并在表面上原位产生 Fe(II)，这些表面结合的 Fe(II)是还原 Cr(VI)的主要物质，其次才是 Fe(0)，然后二者同时将 Cr(VI)还原为 Cr(III)，Cr(III)在 ZVI 表面上与 Fe(III)物质共沉积。因此，通过上述的讨论分析，结合 XRD、XPS、SEM 和 TEM 的数据可知，ATP-AZVI 去除 Cr(VI)的主要过程为：首先，ATP-AZVI 通过自身电子传递优势，表面的 AZVI 快速腐蚀，产生的 Fe(II)；然后，Fe^0 和 Fe(II)快速地将溶液中的 Cr(VI)还原为 Cr(III)；最后，Cr(III)与 Fe(III)发生结合，生成共沉淀物质，由于 ATP-AZVI 比表面积较大，共沉淀的物质附着在材料表面，最终从水中分离出来。

2.4　ATP-AZVI 的循环性能

对比了 ATP-ZVI 和 ATP-AZVI 样品对 Cr(VI)的连续去除反应性和去除总容量，结果如图 12 所示，尽管 Cr(VI)去除速率常数随着时间的延长而逐渐降低，但 ATP@AZVI 的连续处理能力远优于

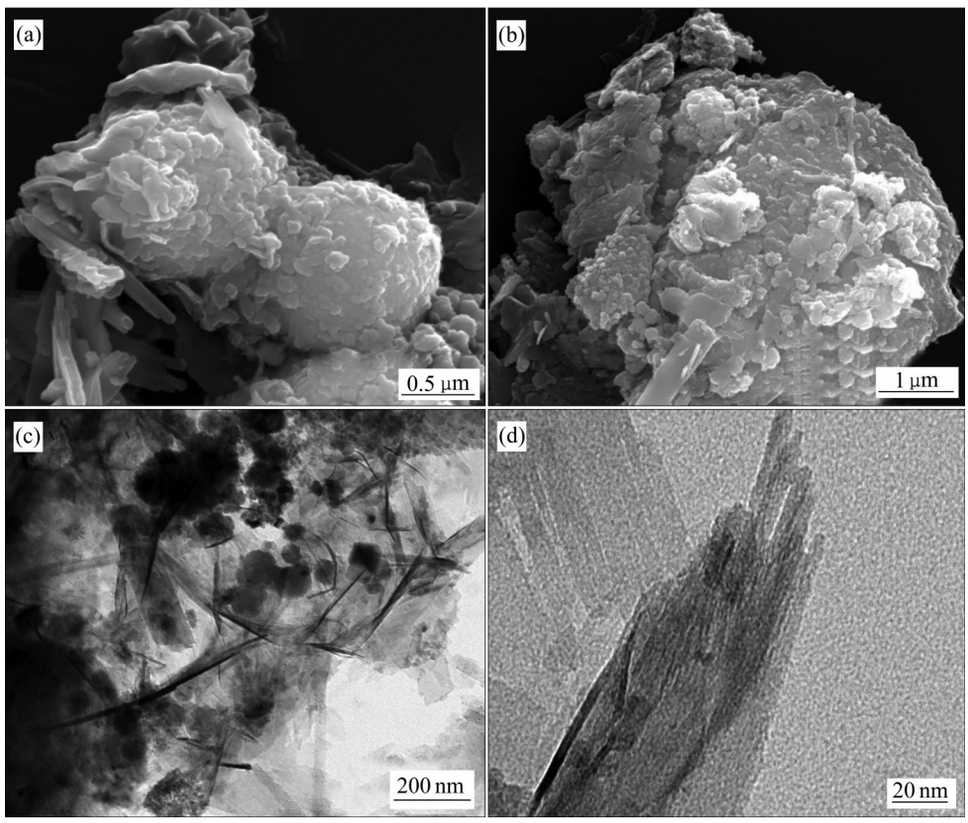

图 11 ATP-AZVI 去除 Cr(Ⅵ)的 SEM 像和 TEM 像

Fig. 11 SEM images((a), (b)) and TEM images((c), (d)) of ATP-AZVI after Cr(Ⅵ) adsorption

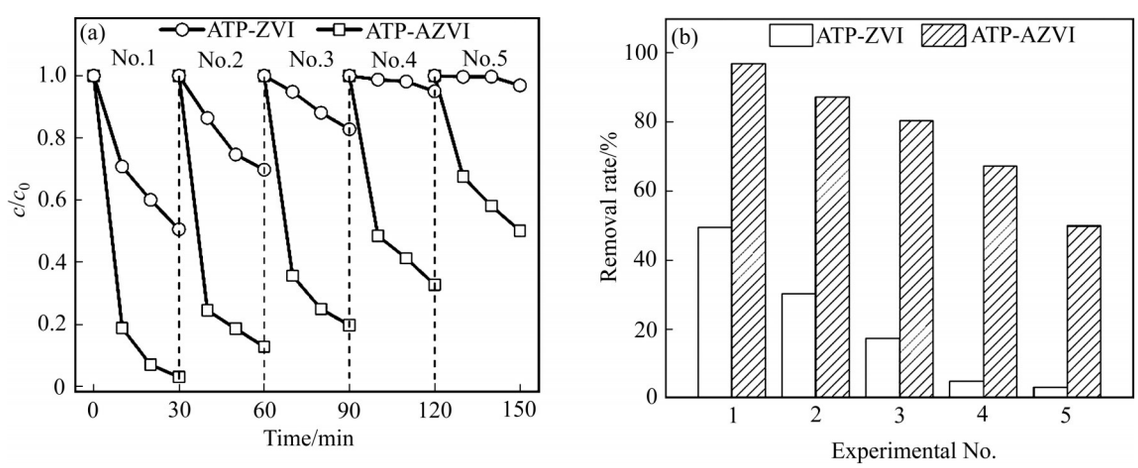

图 12 循环次数对 ATP-AZVI 和 ATP-ZVI 去除 Cr(Ⅵ)的影响以及不同循环次数对 Cr(Ⅵ)的去除效率

Fig. 12 Effects of cycles on Cr(Ⅵ) removal by ATP-AZVI and ATP-ZVI(a) and removal rate of Cr(Ⅵ) by different cycle times(b)

ATP@ZVI。在这 5 个连续实验中，ATP@AZVI 去除 Cr(Ⅵ)的累积量为 76.35 mg/g，远高于 ATP@ZVI 的 21.01 mg/g。这表明 ATP-AZVI 不仅可以高效快速地去除 Cr(Ⅵ)，而且 ATP-AZVI 也具有良好的循环利用能力，是一种高效去除废水中 Cr(Ⅵ)的新型水处理剂。

3 结论

1) 通过对 ATP-AZVI 进行 SEM 和 XRD 表征结果证明，AZVI 成功负载在凹凸棒上，并且凹凸棒减缓了 AZVI 的团聚效应；BET 表征结果显示，

ATP-AZVI的比表面积较大为35.86 m^2/g；AFM和CA的结果都表明ATP-AZVI具有良好的亲水性能，VSM也证实了ATP-AZVI具有高饱和磁性，有利于实际分离。

2) ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)的去除率可达97.4%，远高于ATP-ZVI，表明AZVI在ATP的作用下加快了电子转移，增加了对污染物的去除效率；pH和离子强度对ATP-AZVI去除Cr(Ⅵ)影响较为显著；Cr(Ⅵ)在溶液中的吸附量随Cr(Ⅵ)初始浓度的增加而下降。

3) 采用不同产地ATP负载AZVI，然后对Cr(Ⅵ)的去除试验结果证实，AZVI负载ATP的方法可以广泛适用。ATP-AZVI对Cr(Ⅵ)的去除机理主要是AZVI腐蚀后产生的Fe^{2+}将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)，生成的Cr(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)共沉淀在材料表面，固液分离后从而达到净水的效果；ATP-AZVI也具有良好的循环利用能力，是一种高效的新型水处理剂。

REFERENCES

[1] 成永生, 周 瑶. 土壤重金属高光谱遥感定量监测研究进展与趋势[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3450−3467.
CHENG Yong-sheng, ZHOU Yao. Research progress and trend of quantitative monitoring of hyperspectral remote sensing for heavy metals in soil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3450−3467.

[2] 何则强, 张 蕊, 龙秋萍, 等. 双室微生物燃料电池对电解锰废水中Cr(Ⅵ)的去除及其产电性能研究[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1937−1947.
HE Ze-qiang, ZHANG Rui, LONG Qiu-ping, et al. Removal of Cr(Ⅵ) from electrolytic manganese wastewater and electricity production by dual-chamber microbial fuel cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1937−1947.

[3] WU Yang, GUAN Chung-yu, NICHOLAS G, et al. Zero-valent iron-based technologies for removal of heavy metal (loid)s and organic pollutants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123478.

[4] ZHOU Long, LI Zheng, YI Yun-qiang, et al. Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126709.

[5] HU Yue, PENG Xing, AI Zhi-hui, et al. Liquid nitrogen activation of zero-valent iron and its enhanced Cr(Ⅵ) removal performance[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(14): 8333−8341.

[6] TIAN Fang-ming, TANG Jiao-jiao, ZENG Jie, et al. Degradation of atrazine by Ni-doped sulfidated microscale zero-valent iron: Mechanistic insights for enhanced reactivity and selectivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435(P3): 135120.

[7] LIANG Wei-yu, WANG Ge-hui, PENG Cheng, et al. Recent advances of carbon-based nano zero valent iron for heavy metals remediation in soil and water: A critical review[J]. Journal of hazardous materials,2021,426: 127993.

[8] SHEN Wen-juan, WANG Xiao-ming, JIA Fa-long, et al. Amorphization enables highly efficient anaerobic thiamphenicol reduction by zero-valent iron[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118550.

[9] 余林键, 熊 昆, 陈 佳, 等. 非晶态催化剂电催化水分解制氢进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1007−1018.
YU Lin-jian, XIONG Kun, CHEN Jia, et al. Progress on hydrogen production from electrocatalytic water splitting on amorphous catalysts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1007−1018.

[10] LIU Yi-pu, LI Qiu-ju, SI Rui, et al. Coupling sub-nanometric copper clusters with quasi-amorphous cobalt sulfide yields efficient and robust electrocatalysts for water splitting reaction[J]. Advanced Materials, 2017, 29(13): 1606200.

[11] ZHANG Zhuang-zhuang, DU Yi-chen, WANG Qin-Chao, et al. A yolk-shell-structured $FePO_4$ cathode for high-rate and long-cycling sodium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 132(40): 17657−17663.

[12] ZHANG Wen-qian, LI Yao, ZHOU Ling-xi, et al. Ultrathin amorphous CoFeP nanosheets derived from CoFe LDHs by partial phosphating as excellent bifunctional catalysts for overall water splitting[J]. Electrochimica Acta, 2019, 323: 134595.

[13] ZHOU Hong-yi, YE Meng-yao, ZHAO Yong-kang, et al. Sodium citrate and biochar synergistic improvement of nanoscale zero-valent iron composite for the removal of chromium (Ⅵ) in aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 115: 227−239.

[14] 刘 学, 李小燕, 陈玉洁, 等. 石墨负载纳米零价铁去除溶液中U(Ⅵ)[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1967−1973.
LIU Xue, LI Xiao-yan, CHEN Yu-jie, et al. Removal of U(Ⅵ) in aqueous solution by graphite loading nano-zero-valent iron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1967−1973.

[15] DAI Chen-bo, YANG Li-bin, WANG Jun, et al. Enhancing anaerobic digestion of pharmaceutical industries wastewater with the composite addition of zero valent iron (ZVI) and granular activated carbon (GAC) [J]. Bioresource Technology, 2021, 346: 126566.

[16] 智伟迪, 涂耀仁, 段艳平, 等. 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁去除水体新兴污染物双氯芬酸[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1225−1234.
ZHI Wei-di, TU Yao-ren, DUAN Yan-ping, et al. Organic modified montmorillonite with loaded nano zero-valent iron for removing emerging pollutant diclofenac[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1225−1234.

[17] CHEN Yong, LIN Zong-hui, HAO Rong-rong, et al.. Rapid adsorption and reductive degradation of Naphthol Green B from aqueous solution by Polypyrrole/Attapulgite composites supported nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 8−17.

[18] 徐海玉, 张明青, 陈翌昱. 有机凹凸棒石负载纳米零价铁去除水中六价铬[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5079−5084.
XU Hai-yu, ZHANG Ming-qing, CHEN Yi-yu. Removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution using organically modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. China Environmental Science, 2019, 39(12): 5079−5084.

[19] SUN Hong-wei, WANG Jian, JIANG Yao, et al. Rapid aerobic inactivation and facile removal of escherichia coli with amorphous zero-valent iron microspheres: Indispensable roles of reactive oxygen species and iron corrosion products[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3707−3717.

[20] ZHOU Na, GONG Ke-dong, HU Qian, et al. Optimizing nanocarbon shell in zero-valent iron nanoparticles for improved electron utilization in Cr(Ⅵ) reduction[J]. Chemosphere, 2020, 242(C): 125235.

[21] 何承溧, 李霞章, 周永生, 等. 碳量子点修饰铁酸镨/凹凸棒石复合材料的制备及光氧化脱硝性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(11): 2627−2633.
HE Cheng-li, LI Xia-zhang, ZHOU Yong-sheng, et al. Preparation of CQDs-modified $PrFeO_3$/attapulgite composites with enhanced photooxidation denitration property[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(11): 2627−2633.

[22] LI Mei-qi, SHUANG Huan, LI Hao, et al. Kirkendall effect boosts phosphorylated nZVI for efficient heavy metal wastewater treatment[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60(31): 17115−17122.

[23] IBRAHIM N A, RASHID U, HAZMI B, et al. Biodiesel production from waste cooking oil using magnetic bifunctional calcium and iron oxide nanocatalysts derived from empty fruit bunch[J]. Fuel, 2022, 317: 123525.

[24] ZHANG Wen-ying, QIAN Lin-bo, OUYANG Da, 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.

[25] WEI Yuan-feng, WEI Shu-dan, LIU Cheng-bin, et al. Efficient removal of arsenic from groundwater using iron oxide nanoneedle array-decorated biochar fibers with high Fe utilization and fast adsorption kinetics[J]. Water Research, 2019, 167(C): 115107.

[26] GAO Ge, ZHANG Lei, SHI Yi-xin, et al. Mutual-activation between zero-valent iron and graphitic carbon for Cr(Ⅵ) removal: Mechanism and inhibition of inherent side-reaction[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2022, 608(P1): 588−598.

[27] LUO Jin-ming, SUN Meng, RITT C L, et al. Tuning Pb(Ⅱ) adsorption from aqueous solutions on ultrathin iron oxychloride (FeOCl) nanosheets[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(4): 2075−2085.

[28] ZHANG Wen-ying, QIAN Lin-bo, CHEN Yun, et al. Nanoscale zero-valent iron supported by attapulgite produced at different acid modification: Synthesis mechanism and the role of silicon on Cr(Ⅵ) removal[J]. Chemosphere, 2021, 267: 129183.

[29] LI Xiao-bin, WANG Yi-lin, ZHOU Qiu-sheng, et al. Transformation of hematite in diasporic bauxite during reductive Bayer digestion and recovery of iron[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(12): 2715−2726.

[30] 吴奕潼, 刘 红, 李志学, 等. 掺杂镍的纳米铁及其转化产物-FeOOH 耦合去除对氯硝基苯及其还原产物效能与机制[J]. 环境科学学报, 2022, 42(3): 1−9.
WU Yi-tong, LIU Hong, LI Zhi-xue, et al. Efficiency and mechanism of coupling removal of *p*-chloronitrobenzene and its reduction products by Ni-doped n-Fe and its transformation produdct-FeOOH[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(3): 1−9.

[31] SAHU U K, JI Wen-wen, LIANG Yuan, et al. Mechanism enhanced active biochar support magnetic nano zero-valent iron for efficient removal of Cr(Ⅵ) from simulated polluted water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107077.

[32] ZHANG Jing-jing, QIU Shan, FENG Hao-peng, et al. Efficient degradation of tetracycline using core-shell $Fe@Fe_2O_3$-CeO_2 composite as novel heterogeneous electro-

Fenton catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131403.

[33] HU Yue, ZHAN Guang-ming, LIU Xiu-fan, et al. Enhanced Cr(Ⅵ) removal of zero-valent iron with high proton conductive $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ shell[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124414.

[34] LI Mei-qi, MU Yi, SHUANG Huan, et al. Phosphate modification enables high efficiency and electron selectivity of nZVI toward Cr(Ⅵ) removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263(C): 118364.

[35] MU Yi, WU Hao, AI Zhi-hui, et al. Negative impact of oxygen molecular activation on Cr(Ⅵ) removal with core-shell $Fe@Fe_2O_3$ nanowires[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 298: 1−10.

Removal of Cr(Ⅵ) in aqueous solution by amorphous zero-valent iron supported on attapulgite

ZHENG Chun-li[1], LIN Zi-shen[1], WANG Hui[2], WANG Zhen-xing[3, 4]

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Jiangsu TST professional testing Co., Ltd., Suqian 223800, China;
3. South China Institute of Environmental Sciences, MEE, Guangzhou 510655;
4. State Environmental Protection Key Laboratory of Water Environmental Simulation and Pollution Control, Guangzhou 510655)

Abstract: Amorphous zero-valent iron (AZVI) was loaded on the surface of attapulgite (ATP) by liquid phase reduction method to prepare ATP-loaded AZVI composite (ATP-AZVI). We investigated the removal characteristics of Cr(Ⅵ) by ATP-AZVI, and characterized the composite materials by means of scanning electron microscope(SEM), atomic force microscope(AFM), X-ray diffraction(XRD) and N_2 adsorption-desorption measurement(BET) to verify the reliability of loading and the mechanism of Cr(Ⅵ) removal. The results show that the AZVI is dispersed on the surface of the attapulgite, and the agglomeration effect is relieved. Compared with the crystalline zero-valent iron loaded ATP composite (ATP-ZVI), ATP-AZVI has a larger specific surface area and better hydrophilic property. ATP-AZVI has good removal effect on Cr(Ⅵ), 97.4% of Cr(Ⅵ) can be removed after 30 min of reaction, and experiments proves that AZVI-loaded attapulgite has strong applicability. The removal mechanism study shows that ATP slows the agglomeration of AZVI and accelerates the electron transfer. Cr(Ⅵ) is reduced to Cr(Ⅲ) and then precipitates with Fe(Ⅲ) on the surface of the material, thus achieving the purpose of removal.

Key words: attapulgite; amorphous zero-valent iron; loading; Cr(Ⅵ); removal mechanism

Foundation item: Project(2019YFC1804800) supported by the National Science and Technology Major Project, China; Project(2020-KYXM-08) supported by the Science and Technology Program of Guangdong Forestry Administration, China; Project(201710010065) supported by the Pearl River S&T Nova Program of Guangzhou, China

Received date: 2022-03-11; **Accepted date:** 2022-04-12

Corresponding author: WANG Zhen-xing; Tel: +86-15920128016; E-mail: wangzhenxing@scies.org

(编辑　王　超)