

碳纳米管负载纳米零价铁去除水中多氯联苯

曹秀芹^{1,2}, 杨春苗^{1,2}, 刘文昊^{1,2}, 付昆明^{1,2}, 赵从文^{1,2}, 梅晓禹^{1,2}

(1. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044;

2. 北京建筑大学 国家级水环境实验教学示范中心, 北京 100044)

摘要: 采用液相还原法制备了碳纳米管负载纳米零价铁(MWCNT-nZVI)复合材料, 并通过 BET 和 XRD 对该复合材料进行了结构表征。同时, 比较 nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 对多氯联苯(PCBs)的去除效果, 探究了 MWCNT-nZVI 投加量、温度、pH 值和 PCBs 初始浓度对 PCBs 去除率的影响。试验结果表明, 相同条件下 MWCNT-nZVI 对 PCBs 的去除率(71.98%)高于 MWCNT(63.84%)和 nZVI(41.18%), 且去除过程符合伪一级反应动力学模型。当 MWCNT-nZVI 投加量为 1.6 g/L、温度为 25 °C、pH 值为 7、PCBs 初始浓度为 1.4 mg/L 时, MWCNT-nZVI 对 PCBs 的去除效果最好。

关键词: 碳纳米管; 纳米零价铁; 多氯联苯; 反应动力学; 去除效果

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0087-06

Removal of Polychlorinated Biphenyls from Water by Nanoscale Zerovalent Iron Supported on Carbon Nanotube

CAO Xiu-qin^{1,2}, YANG Chun-miao^{1,2}, LIU Wen-hao^{1,2}, FU Kun-ming^{1,2},
ZHAO Cong-wen^{1,2}, MEI Xiao-yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Water Environment Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: Composites of nanoscale zerovalent iron supported on carbon nanotubes (MWCNT-nZVI) were prepared by liquid phase reduction method, and their structure was characterized by BET and XRD. The removal efficiency of polychlorinated biphenyls (PCBs) by nZVI, MWCNT and MWCNT-nZVI was compared, and the effect of different reaction conditions including MWCNT-nZVI dosage, temperature, initial pH value and initial PCBs concentration on the removal of PCBs was investigated. The results indicated that the removal rate of PCBs by MWCNT-nZVI (71.98%) was higher than that by MWCNT (63.84%) and nZVI (41.18%) under the same reaction condition, and the removal process was consistent with the pseudo-first-order reaction kinetic model. The MWCNT-nZVI composites showed the best removal effect on PCBs, when the MWCNT-nZVI dosage was 1.6 g/L, the temperature was 25 °C, the initial pH value was 7 and the initial PCBs concentration was 1.4 mg/L.

基金项目: 北京建筑大学市属高校基本科研业务费专项资金资助项目(X18182); 北京建筑大学研究生创新项目(PG2018041)

Key words: carbon nanotube; nanoscale zerovalent iron (nZVI); polychlorinated biphenyls (PCBs); reaction kinetics; removal effect

多氯联苯(PCBs)被广泛用于生产润滑剂、热交换剂和阻燃剂等化工产品,可通过挥发、泄漏和废水排放等途径进入环境中,其具有“三致作用”(致癌、致畸、致突变),可通过食物链的传递在生物细胞中富集。此外,PCBs具有持久稳定性和生物毒性,可在环境系统中长期存在。目前,PCBs已被EPA列为优先控制污染物。纳米零价铁(nZVI)由于具有较高的比表面积和反应活性,可以有效去除水中绝大多数污染物,已成为近年研究的热点。但是由于nZVI表面能量高且具有磁性,单独使用时容易发生团聚现象,减小了可利用的比表面积,降低了反应活性,从而影响了对污染物的去除效果。为解决nZVI团聚等问题,引入多壁碳纳米管(MWCNT)作为nZVI的负载材料。MWCNT具有较大的比表面积和较强的疏水性,对污染物有很强的吸附能力,nZVI又可降解吸附到MWCNT上的污染物,两者协同作用能够实现对污染物的有效去除。已有研究将MWCNT-nZVI复合材料用于去除污水中的重金属铬^[1]、硒^[2]以及亚甲基蓝^[3]。

笔者通过液相还原法制备MWCNT-nZVI复合材料,比较了nZVI、MWCNT和MWCNT-nZVI对PCBs的去除效果,并进行伪一级动力学拟合。同时,探究了不同反应条件(MWCNT-nZVI投加量、温度、pH值、初始PCBs浓度)对PCBs去除率的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试验试剂:硼氢化钠(NaBH₄,分析纯),硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O),多壁碳纳米管(纯度>95%,直径为20~30 nm,长度为10~30 μm),10 μg/mL的PCBs(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180)异辛烷标准混合溶液。

试验设备:冷冻干燥机,离心机,蠕动泵,电子天平,电热干燥箱,BELSORP-max分析仪,DX-2700B粉末X射线衍射仪,GCMS-QP2010 Plus气质联用仪,恒温振荡箱,pH仪。

1.2 nZVI与MWCNT-nZVI复合材料的制备

1.2.1 nZVI的制备

将2.50 g的FeSO₄·7H₂O加入50 mL混合溶液(无水乙醇:去离子水=3:7)中,充分溶解后加

入四口烧瓶中。向NaBH₄溶液中加入0.50 mol/L的NaOH溶液调节pH值,将250 mL的NaBH₄溶液(1.50 mmol/L)逐滴加入四口烧瓶进行反应,反应过程中持续充入氮气以保持厌氧环境,待无明显气泡产生时停止反应。反应结束后对样品进行离心处理,分别用乙醇、丙酮和去离子水清洗沉淀2~3次。将沉淀放于冷冻干燥机中处理18 h后,保存于充满氮气的密封容器中。

1.2.2 MWCNT-nZVI复合材料的制备

反应前先将MWCNT放在超纯水中加热30 min,然后置于恒温干燥箱中干燥24 h,干燥后加入四口烧瓶中,后续过程与nZVI制备过程一致。

1.3 对PCBs的去除试验

向100 mL的血清瓶中加入PCBs溶液和一定量的MWCNT-nZVI复合材料,立即用丁基塞和铝盖双重密封。将上述血清瓶放入180 r/min的恒温振荡器中,并在0、30、45、60、90、120、150、180 min用带滤膜的注射器抽取1 mL样品注入盛有1 mL正己烷的顶空瓶中,用丁基塞和铝盖密封后放于恒温振荡器(180 r/min)中,4 h后取上清液分装于气相色谱进样小瓶中待上机检测。

1.4 检测分析方法

使用气质联用仪检测PCBs浓度。色谱柱为DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),具体色谱条件:起始温度为100 °C,保留时间为0.5 min,以30 °C/min的速度升温至280 °C,保留10 min;载气(高纯度氦气)恒流,流速为1 mL/min;进样口温度为280 °C;采用不分流方式进样,进样体积为1 μL。质谱条件:电子轰击离子源(EI,70 eV),离子源温度为260 °C,接口温度为280 °C。

2 结果与讨论

2.1 不同材料的表面特征

表1为nZVI、MWCNT和MWCNT-nZVI的比表面积和孔体积。可以看出,3种材料的比表面积大小依次为MWCNT>MWCNT-nZVI>nZVI。MWCNT-nZVI复合材料具有高度有序的介孔结构,比表面积为61.77 m²/g,孔体积为0.49 cm³/g。相比于MWCNT,MWCNT-nZVI复合材料的比表面积和孔体积均略有减小,但是平均孔径变大,这可能是由于

nZVI 占据了碳纳米管部分孔道导致的。复合材料 MWCNT-nZVI 的比表面积是 nZVI 的 3.89 倍,表明 MWCNT 作为载体能够增大比表面积。

表 1 nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 的比表面积和孔体积
Tab. 1 Specific surface area and pore volume of nZVI, MWCNT and MWCNT-nZVI

项目	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_{\min} / nm
nZVI	15.89	0.12	29.69
MWCNT	90.17	0.61	27.23
MWCNT-nZVI	61.77	0.49	37.19

图 1 为 3 种材料的 XRD 图谱。可以看出,nZVI 在 44.80° 处出现衍射峰,通过与铁的标准衍射图谱对比,该衍射峰与铁的(110)晶面特征衍射峰一致^[4]。MWCNT 的图谱在 26.10° 处出现了一个峰型尖锐的主峰,在 42.50° 处还有一个较小的衍射峰,这两个峰分别属于 MWCNT 的(002)和(100)晶面衍射峰^[5-6]。负载 nZVI 后的复合材料具有 MWCNT 和 nZVI 的衍射峰,且 MWCNT 为主晶相。同时,由于 MWCNT 衍射峰在 26.10° 以及 42.50° 处与 MWCNT-nZVI 保持一致,说明 nZVI 进入 MWCNT 基体骨架后没有破坏介孔结构的高度有序性。MWCNT-nZVI 复合材料中 nZVI 的含量较低,可能导致 nZVI 特征峰较弱,且没有观察到其他氧化铁的峰,表明负载后的材料中 nZVI 氧化程度较低。

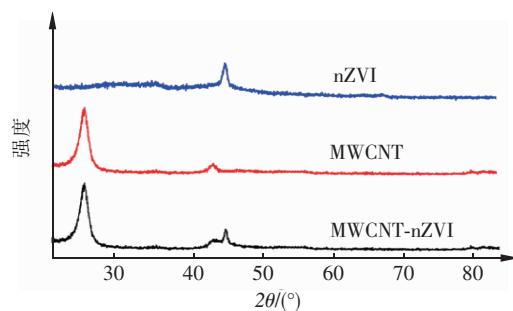


图 1 nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of nZVI, MWCNT and MWCNT-nZVI

2.2 不同材料对 PCBs 的去除效果

在温度为 25 °C、pH 值为 7、PCBs 初始浓度为 1.4 mg/L 条件下,对比 nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 投加量均为 1 g/L 时,3 种材料对 PCBs 的去除效果,结果如图 2 所示。可以看出,反应过程中,空白组的 PCBs 浓度基本不变,证明 PCBs 几乎没有挥发或者自降解。有研究表明,在反应前期,比表面积对污染物的总去除率具有一定作用^[7]。根据表 1

的结果,3 种材料比表面积的大小规律与反应初期对 PCBs 的去除率规律一致,即比表面积最小的 nZVI 对 PCBs 的去除率最低,由于 MWCNT-nZVI 的比表面积和孔体积略小于 MWCNT,因此在前 120 min 反应过程中,MWCNT 对 PCBs 的去除效果稍好一些。但随着反应的进行,nZVI 的脱氯反应弥补了由于比表面积减小而导致吸附不足的缺点,并使得 MWCNT-nZVI 对 PCBs 的去除展现了更好的能力。反应进行到 360 min 时,nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 对 PCBs 的去除率分别为 41.18%、63.84% 和 71.98%。复合材料在 MWCNT 与 nZVI 的协同作用下,促进了对 PCBs 的吸附和脱氯作用,增加了 PCBs 在 nZVI 附近的浓度,使 PCBs 与 nZVI 充分接触,从而加速了反应过程。由于 MWCNT-nZVI 复合材料具有较大的比表面积,nZVI 的负载又能提供大量的反应活性位点,因此 3 种材料中 MWCNT-nZVI 去除 PCBs 的效果最好。

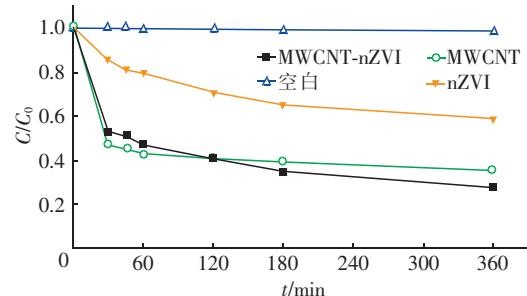


图 2 nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 对 PCBs 的去除效果

Fig. 2 Removal effect of PCBs by nZVI, MWCNT and MWCNT-nZVI

图 3 为 3 种材料去除 PCBs 的动力学拟合曲线。

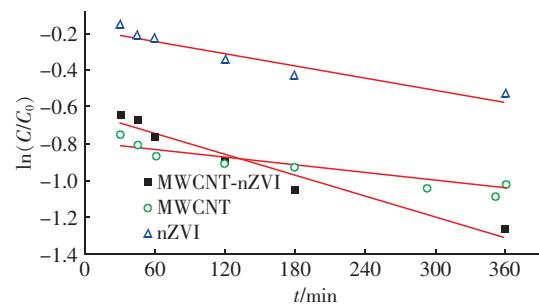


图 3 nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 去除 PCBs 的动力学拟合曲线

Fig. 3 Kinetics fitting curve of PCBs removal by nZVI, MWCNT and MWCNT-nZVI

由图 3 可知,nZVI、MWCNT 和 MWCNT-nZVI 去除 PCBs 的速率常数 k 分别为 0.0011、0.0007 和

0.001 9 min^{-1} , 相关系数 R^2 分别为 0.878 9、0.809 1 和 0.946 7。由于 MWCNT 的吸附作用使 nZVI 附近的 PCBs 浓度增加, 加强了还原降解作用, 故 MWCNT-nZVI 的反应速率常数最大。活性炭负载 nZVI 复合材料去除污染物的过程也符合伪一级动力学模型^[8]。

2.3 MWCNT-nZVI 去除 PCBs 的影响因素分析

2.3.1 MWCNT-nZVI 投加量的影响

在温度为 25 °C、pH 值为 7、PCBs 初始浓度为 1.4 mg/L 条件下, 分析 MWCNT-nZVI 投加量对 PCBs 去除率的影响, 结果如图 4 所示。可以看出, 当 MWCNT-nZVI 投加量为 1.6 和 2.0 g/L 时, 反应在 120 min 时基本达到平衡。当反应进行到 180 min 时, 在投加量为 1.0、1.2、1.4、1.6 和 2.0 g/L 条件下, 对 PCBs 的去除率分别为 64.84%、74.38%、85.38%、93.99% 和 95.98%。可见, 投加量为 1.6 和 2.0 g/L 时对 PCBs 的去除率相差不大, 且反应都较早达到了平衡, 进一步增加投加量对去除效果影响不大, 而且还会造成浪费, 因此确定 MWCNT-nZVI 的最佳投加量为 1.6 g/L。

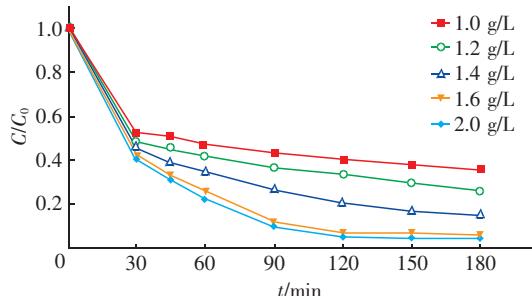


图 4 MWCNT-nZVI 投加量对 PCBs 去除率的影响

Fig. 4 Effect of MWCNT-nZVI dosage on PCBs removal rate

反应过程中, 随着 MWCNT-nZVI 投加量的增加, 吸附剂的比表面积和活性位点都有所增加, 从而可以更快、更多地吸附溶液中的 PCBs。另外, nZVI 的增加也能为还原脱氯作用提供更多的自由电子, 促进了 PCBs 还原脱氯反应的发生, 因此 MWCNT-nZVI 投加量的增加有利于去除溶液中的 PCBs。

2.3.2 温度的影响

在 MWCNT-nZVI 投加量为 1.6 g/L、pH 值为 7、PCBs 初始浓度为 1.4 mg/L 条件下, 分析温度对 PCBs 去除率的影响, 结果如图 5 所示。可知, 随着温度的升高, PCBs 去除率不断增加。反应 120 min

后, 当温度从 15 °C 增加到 35 °C 时, 对 PCBs 的去除率增加了 40.19%, 说明温度是 PCBs 去除过程中的重要参数。反应 180 min 后, 在温度为 15、20、25、30 和 35 °C 条件下, 对 PCBs 的去除率分别为 59.35%、76.44%、93.99%、95.75% 和 97.69%。由于污水厂实际水温接近 25 °C^[9], 且此温度下对 PCBs 的去除效果相对较好, 故确定最佳温度为 25 °C。

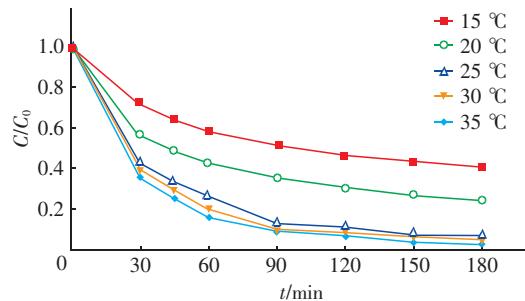


图 5 温度对 PCBs 去除率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on PCBs removal rate

对不同温度下 PCBs 的去除过程进行伪一级动力学拟合, 结果见图 6。当温度为 15、20、25、30 和 35 °C 时, 反应速率常数 k 分别为 0.004 6、0.007 2、0.015 2、0.016 8 和 0.020 3 min^{-1} , 相关系数 R^2 分别为 0.890 5、0.885 6、0.938 0、0.927 8 和 0.963 6。可见, k 值随着温度的升高而增大, 即温度越高, MWCNT-nZVI 去除 PCBs 的速率越快。分析原因, 升高温度可加快溶液中 PCBs 分子的运动, 从而促进了 MWCNT-nZVI 与 PCBs 分子之间的相互作用。有研究证明, nZVI 的脱氯反应是吸热过程^[10], 因此温度升高有利于 PCBs 还原脱氯反应的进行。

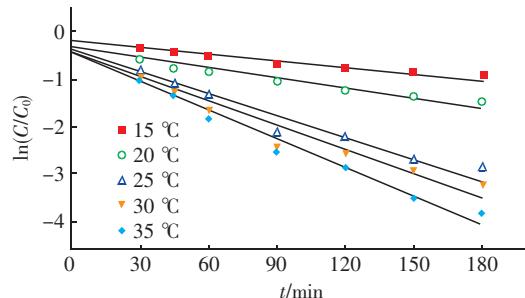


图 6 不同温度下去除 PCBs 的动力学拟合曲线

Fig. 6 Kinetics fitting curve of PCBs removal under different temperatures

2.3.3 pH 值的影响

在 MWCNT-nZVI 投加量为 1.6 g/L、温度为 25 °C、PCBs 初始浓度为 1.4 mg/L 条件下, 采用 0.10 mol/L 的硫酸溶液或氢氧化钠溶液调节 pH 值, 分析

pH值(3、5、7、8.5和10)对PCBs去除率的影响。试验结果表明,当pH值为3、5、7、8.5和10时,对PCBs的去除率分别为70.05%、85.04%、93.99%、49.90%和42.10%。可以看出,中性pH值有利于PCBs的去除,酸性或碱性都会对PCBs的去除起抑制作用。

pH值不仅影响材料表面的化学性质,还会影响可电离物质的存在状态。酸性条件下, H^+ 与PCBs产生竞争吸附,使PCBs去除率降低。另外,纳米铁极易被腐蚀,在酸性溶液中反应会产生大量氢气,并以微小气泡的形式附着在吸附剂表面,从而减少了PCBs与吸附剂的有效接触面积,不利于还原反应的发生。碱性条件下,MWCNT-nZVI表面产生并附着了氢氧化铁,形成的氢氧化铁钝化层可以起到阻隔作用,从而阻碍脱氯反应的发生。而且新生成的氢氧化铁会占据MWCNT-nZVI表面的吸附位点,影响对PCBs的去除效果。

2.3.4 初始PCBs浓度的影响

在MWCNT-nZVI投加量为1.6 g/L、温度为25℃、pH值为7条件下,分析PCBs初始浓度对其去除率的影响,结果如图7所示。

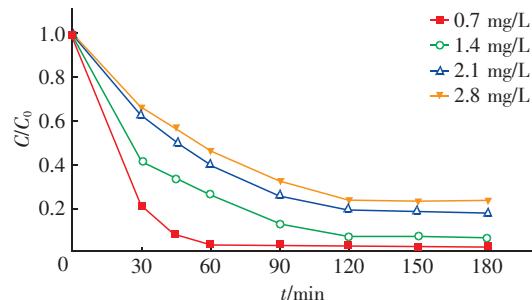


图7 初始浓度对PCBs去除率的影响

Fig. 7 Effect of initial concentrations on PCBs removal rates

从图7可以看出,不同PCBs初始浓度条件下,反应30 min时,对PCBs的去除率已经出现明显的差异,当PCBs初始浓度为0.7、1.4、2.1、2.8 mg/L时,对PCBs的去除率分别为79.66%、57.88%、37.70%和23.55%。120 min后,不同PCBs初始浓度条件下反应均达到平衡状态,且去除率随着PCBs初始浓度的增加而降低。反应180 min后,当PCBs初始浓度为0.7、1.4、2.1和2.8 mg/L时,对PCBs的去除率分别为98.00%、93.99%、82.69%和76.32%。由于PCBs初始浓度为0.7与1.4 mg/L时相应的去除率差别不大,证明MWCNT-nZVI有进

一步去除PCBs的潜力。但当PCBs的初始浓度继续增大到2.1 mg/L时去除效果大大降低,说明污染物的浓度超过了吸附剂的去除限值,所以选择PCBs的初始浓度为1.4 mg/L。

在MWCNT-nZVI投加量一定的情况下,吸附剂能提供的活性位点数量也是固定的,当PCBs浓度增加时,会出现活性位点不足的情况,阻碍还原脱氯反应的进一步发生,从而使PCBs的去除率降低。此外,在反应过程中,越多的PCBs分子被nZVI还原,就会产生越多的 Fe^{3+} ,从而形成氢氧化物沉淀的速度也就越快,形成的氢氧化物占据了活性位点,减小了MWCNT-nZVI的活性比表面积。随着PCBs初始浓度的增加,MWCNT-nZVI吸附剂的活性比表面积减小,影响了对PCBs的去除效果。

3 结论

① 使用液相还原法成功制备了MWCNT-nZVI复合材料。BET和XRD检测结果表明,MWCNT可以显著改善nZVI颗粒的分散性,且复合材料仍然保持MWCNT高度有序的介孔结构。

② 相较于nZVI和MWCNT,MWCNT-nZVI复合材料对PCBs的去除效果最好。

③ 在MWCNT-nZVI投加量为1.6 g/L、温度为25℃、pH值为7、PCBs初始浓度为1.4 mg/L条件下,反应系统对PCBs的去除效果较好,此时对PCBs的去除率为93.99%。

参考文献:

- [1] Lü X S, Xu J, Jiang G M, et al. Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes [J]. Chemosphere, 2011, 85(7): 1204–1209.
- [2] Sheng G D, Alsaedi A, Shammakh W, et al. Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation [J]. Carbon, 2016, 99: 123–130.
- [3] Zhang S, Wang D, Zhou L, et al. Intensified internal electrolysis for degradation of methylene blue as model compound induced by a novel hybrid material: Multi-walled carbon nanotubes immobilized on zero-valent iron plates (Fe^0 -CNTs) [J]. Chem Eng J, 2013, 217: 99–107.
- [4] 冯婧微,梁彦秋. PBTCA及TH-904改性纳米零价铁

- 材料的制备及表征 [J]. 材料导报, 2013, 27(14): 4-7.
- Feng Jingwei, Liang Yanqiu. Preparation and characterization of Fe⁰ nanoparticles modified with PBTCA and TH-904 [J]. Materials Review, 2013, 27(14): 4-7 (in Chinese).
- [5] 纪美茹, 傅小奇, 张雷, 等. 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料的制备及表征 [J]. 复合材料学报, 2012, 29(3): 85-89.
- Ji Meiru, Fu Xiaoqi, Zhang Lei, et al. Preparation and characterization of carbon nanotubes/hydroxyapatite composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 85-89 (in Chinese).
- [6] 吴小勇, 孙晓刚, 庞志鹏, 等. 纳米管协同碳纳米管导电纸对石墨负极性能的影响 [J]. 材料导报, 2015, 29(12): 19-22.
- Wu Xiaoyong, Sun Xiaogang, Pang Zhipeng, et al. Influences of carbon nanotubes in combination with CNTs conductive paper on performance of graphite anode [J]. Materials Review, 2015, 29(12): 19-22 (in Chinese).
- [7] Choi H, Al-Abed S R, Agarwal S, et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs [J]. Chem Mater, 2008, 20(11): 3649-3655.
- [8] Wu X Q, Yang Q, Xu D C, et al. Simultaneous adsorption/reduction of bromate by nanoscale zerovalent iron supported on modified activated carbon [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(35): 12574-12581.
- [9] 曹秀芹, 吕小凡, 程琳. 典型污水处理工艺对多氯联苯去除效果的分析 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(21): 114-118.
- Cao Xiuqin, Lü Xiaofan, Cheng Lin. Analysis on removal efficiency of PCBs by typical wastewater treatment process [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(21): 114-118 (in Chinese).
- [10] Wei J J, Xu X H, Liu Y, et al. Catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: Reaction pathway and some experimental parameters [J]. Water Res, 2006, 40(2): 348-354.



作者简介:曹秀芹(1965-),女,安徽阜阳人,硕士,教授,主要研究方向为废水生物处理、污泥及固废处理、环境系统模拟与优化等。

E-mail: caoxiuqin@bucea.edu.cn

收稿日期:2018-09-11

**像保护眼睛一样保护生态环境,
像对待生命一样对待生态环境**