

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.19.015

类施氏矿物对工业废水中Cr(VI)的去除

蓝伊森¹, 石明岩¹, 林劭楠¹, 安关峰², 卢萃云³, 李妮¹,
林星竹¹, 刘旭¹, 刘嘉宇⁴

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市市政集团有限公司, 广东 广州 510180; 3. 生态环境部 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655; 4. 广州市北控环保工程有限公司, 广东 广州 510000)

摘要: 在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 合成施氏矿物过程中添加 Na_2SiO_3 、 CaCl_2 以制备类施氏矿物,用于去除工业废水中的Cr(VI)。在转速为150 r/min的条件下进行10 min摇瓶试验,分析类施氏矿物去除Cr(VI)的关键影响因素及其作用机制。结果表明,当共存离子浓度(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+)由20 mmol/L增至100 mmol/L时,Cr(VI)去除率由95.16%~96.27%降至30.65%~31.35%,共存离子浓度增大对Cr(VI)的去除存在显著的抑制作用;当络合剂浓度由0.5 mmol/L增至8.0 mmol/L时,Cr(VI)去除率由97.52%~97.86%降至75.22%~75.33%,络合剂浓度增大会抑制Cr(VI)的去除。在最佳反应条件下,投加11.12 g/L的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、6.66 g/L的 H_2O_2 、8.53 g/L的 Na_2SiO_3 、4.44 g/L的 CaCl_2 进行摇瓶试验,对Cr(VI)的去除率达到97.7%,较施氏矿物提高了49.72%;类施氏矿物在6~8 min内合成完,且在反应1 min内可以将Cr(VI)基本去除,较施氏矿物的处理时间缩短了约36 h;反应结束后40 d内,类施氏矿物溶液中Cr(VI)的最高溶出率为1.16%,较施氏矿物降低了27.23%,这是类施氏矿物通过静电吸附、离子交换、共沉淀及网捕等多重途径作用的结果。

关键词: 类施氏矿物; 工业废水; Cr(VI); 共存离子浓度; 共沉淀

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)19-0101-08

Schwertmannite-like Mineral Materials for Removal of Cr(VI) from Industrial Wastewater

LAN Yi-miao¹, SHI Ming-yan¹, LIN Shao-nan¹, AN Guan-feng², LU Cui-yun³,
LI Ni¹, LIN Xing-zhu¹, LIU Xu¹, LIU Jia-yu⁴

(1. College of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
2. Guangzhou Municipal Group Co. Ltd., Guangzhou 510180, China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China;
4. Guangzhou Beikong Environmental Protection Engineering Co. Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: Schwertmannite-like mineral materials were synthesized by adding Na_2SiO_3 and CaCl_2 into the reaction between $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 to remove Cr(VI) from industrial wastewater. The key

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21477027); 广东省研究生教育创新计划项目; 大学生创新创业训练项目(S202311078125、S202311078018); 广州市增城区民生科技项目(2020)

通信作者: 石明岩 E-mail: mingyanshi@163.com

influencing factors and mechanism of Schwertmannite-like mineral materials for Cr(VI) removal were analyzed by shaking bottle test for 10 min at a rotating speed of 150 r/min. When the concentration of the coexisting ions (Na^+ , Mg^{2+} and K^+) increased from 20 mmol/L to 100 mmol/L, the removal rate of Cr(VI) decreased from 95.16%–96.27% to 30.65%–31.35%, and the increase of the coexisting ion concentration had a significant inhibitory effect on the removal of Cr(VI). When the concentration of complexant increased from 0.5 mmol/L to 8.0 mmol/L, the removal rate of Cr(VI) decreased from 97.52%–97.86% to 75.22%–75.33%, and the increasing concentration of complexant inhibited the removal of Cr(VI). Under the optimal reaction conditions, the removal rate of Cr(VI) reached 97.7% in the shaking bottle test with dosages of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (11.12 g/L), H_2O_2 (6.66 g/L), Na_2SiO_3 (8.53 g/L) and CaCl_2 (4.44 g/L), which was 49.72% higher than that of Schwertmannite. Schwertmannite-like mineral materials were synthesized within 6–8 min, and Cr(VI) was basically removed within 1 min, which was about 36 h shorter than the treatment time of Schwertmannite. Within 40 days after the reaction, the highest dissolution rate of Cr(VI) in the solution of Schwertmannite-like mineral materials was 1.16%, which was 27.23% lower than that of Schwertmannite. This was the result of multiple ways such as electrostatic adsorption, ion exchange, co-precipitation and enmeshment of Schwertmannite-like mineral materials.

Key words: Schwertmannite-like mineral materials; industrial wastewater; Cr(VI); coexisting ion concentration; co-precipitation

电镀、不锈钢制造等工业废水的排放是Cr(VI)的主要来源之一^[1]。Cr(VI)毒性大、溶解性好、迁移性强^[2],且重金属污染物与其他污染物不同,在水体中难以被降解消除。水体中的Cr(VI)可通过地表径流和生物富集的方式进行扩散,进入人体后有致癌、致畸、致突变风险,长期暴露在Cr(VI)污染环境中将对人体健康产生严重威胁。

施氏矿物是在富含 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子的酸性矿山废水中发现的一种次生羟基铁矿物,因其具有较高的比表面积及富含 $\cdot\text{OH}$ 、 SO_4^{2-} 等优点,被广泛应用于水体中Cr(VI)的去除^[3]。但生物合成法制备施氏矿物过程长、步骤复杂,因此难以大规模应用,过氧化氢快速氧化法合成的施氏矿物比表面积小、微孔结构不明显;同时施氏矿物结晶度差,矿物相易随外界酸碱环境变化而发生转变^[4-5],造成吸附的重金属离子二次释放。基于此,笔者在施氏矿物中嵌入 CaSiO_3 合成了一种类施氏矿物,合成过程中可同步去除工业废水中的Cr(VI),并考察反应物浓度、共存离子浓度等因素对类施氏矿物除Cr(VI)的影响,旨在为处理含Cr(VI)工业废水提供借鉴和参考。

1 材料与方法

1.1 类施氏矿物除Cr(VI)影响因素试验

称取0.283 g的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于烧杯中,加入适量去

离子水,用玻璃棒搅拌至固体完全溶解,转移至1 L容量瓶中定容至标线,得到浓度为100 mg/L的Cr(VI)模拟废水。通过单因素试验,探究反应物投加量、温度、pH、共存离子浓度、络合剂浓度对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响。取250 mL含Cr(VI)模拟废水于500 mL锥形瓶中,按表1配比加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 、 Na_2SiO_3 、 CaCl_2 ,置于恒温水浴振荡器中,保持转速为150 r/min进行10 min摇瓶试验,以确定最佳反应物投加量。

表1 反应物组分浓度配比

Tab.1 Component concentration ratio of reactant

$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

试验编号	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度	H_2O_2 浓度	Na_2SiO_3 浓度	CaCl_2 浓度
A	4.17	2.50	3.20	1.67
B	5.56	3.33	4.26	2.22
C	6.95	4.13	5.30	2.77
D	8.34	5.00	6.40	3.33
E	11.12	6.66	8.53	4.44

采用最佳反应物投加量,分别在15、20、25、30、35 °C条件下进行10 min摇瓶试验(转速为150 r/min),确定最佳反应温度。将模拟废水初始pH分别设定为2.0、3.5、5.0、6.5、7.5后,在最佳温度下进行摇瓶试验,其他条件与上述试验一致。调节模

拟废水 pH 至最佳,按照物质的量之比为 1:2:1 加入 NaCl、MgCl₂、KCl,配制共存离子(Na⁺、Mg²⁺、K⁺)浓度分别为 20、40、60、80、100 mmol/L 的模拟废水,在最佳反应物投加量、最佳温度下进行摇瓶试验,其他条件同上,分析共存离子浓度对类施氏矿物去除 Cr(VI)的影响。在配水中加入 EDTA-2Na,配制络合剂浓度分别为 0.5、1、2、4、8 mmol/L 的模拟配水,在最佳反应物投加量、最佳温度、最佳初始 pH 下进行摇瓶试验,其他条件同上,分析络合剂浓度对去除 Cr(VI)的影响。

各单因素试验均在反应后 1、2、4、6、8、10 min 取样,过 0.45 μm 滤膜,取上清液测定 pH、总 Fe、SO₄²⁻、Ca²⁺、SiO₃²⁻和 Cr(VI)的浓度。

1.2 矿物的制备

在 250 mL 去离子水中加入 5.56 g/L 的 FeSO₄·7H₂O、3 mL 的 H₂O₂(30%),保持 28 °C、150 r/min 的条件,并在恒温水浴振荡器中进行 24 h 的合成试验^[6-7]。向含 Cr(VI)的废水中投加施氏矿物粉末,以同样的方法合成含 Cr(VI)的施氏矿物。

分别取 250 mL 去离子水和模拟废水于 500 mL 锥形瓶中,采用最佳投量加入 FeSO₄·7H₂O、H₂O₂、Na₂SiO₃、CaCl₂,其他条件同上。反应后 1、2、4、6、8、10 min 取样过滤,得到不同时段合成的类施氏矿物和含 Cr(VI)类施氏矿物固体。

上述合成的固体矿物样品均采用抽滤分离,滤渣置于烘箱内(65 °C)烘至恒质量,经研磨过筛后备用,采用相关设备对其结构进行表征。

1.3 类施氏矿物和施氏矿物去除 Cr(VI)的效能

取 1 L 含 Cr(VI)模拟废水于烧杯中,在最佳反应条件下加入 11.12 g 的 FeSO₄·7H₂O、6.66 g 的 H₂O₂、8.53 g 的 Na₂SiO₃、4.44 g 的 CaCl₂,保持 650 r/min 的转速于磁力搅拌器上进行去除 Cr(VI)的试验,在 1、2、4、6、8、10 min 取样过滤,测试上清液中 Cr(VI)浓度。保持相同的试验条件,在含 Cr(VI)模拟废水中加入 1 g 施氏矿物进行 12 h 的吸附试验,每隔 1 h 取样测定 Cr(VI)浓度,对比类施氏矿物和施氏矿物去除 Cr(VI)的效能。

在 1 L 聚乙烯广口瓶中加入 1 L 去离子水,向其中分别加入 1 g 含 Cr(VI)的类施氏矿物和含 Cr(VI)的施氏矿物,常温静置,定期取样测定上清液中 Cr(VI)浓度,观察 40 d 内 Cr(VI)的溶出情况。

1.4 检测项目及方法

SO₄²⁻采用铬酸钡分光光度法测定;总 Fe 采用邻菲罗啉分光光度法测定;Cr(VI)采用火焰原子吸收法测定;Ca²⁺采用原子吸收分光光度法测定;SiO₃²⁻采用钼硅黄分光光度法测定;比表面积采用激光粒度分析仪测定;施氏矿物和类施氏矿物采用场发射扫描电子显微镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)、红外光谱仪(FT-IR)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度对类施氏矿物去除 Cr(VI)的影响

不同反应物浓度下 pH 的变化如图 1 所示。

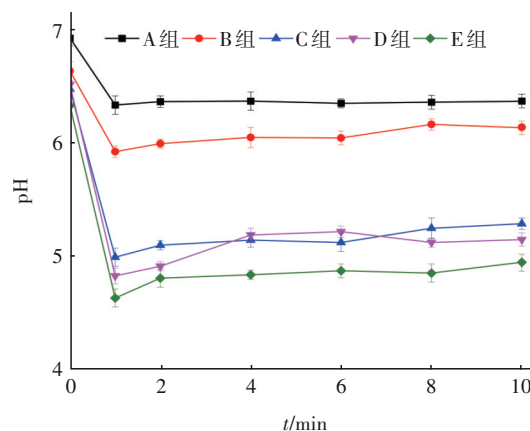
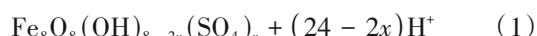
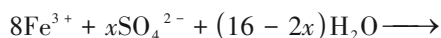


图1 不同反应物浓度下 pH 的变化

Fig.1 Change of pH with different reactant concentrations

由图 1 可知,pH 在反应开始 1 min 内急剧下降至最低值。分析原因,反应开始后,溶液中的 Fe³⁺与 SO₄²⁻反应合成了类施氏矿物,并产生了大量 H⁺,见式(1),引起 pH 急剧下降;之后 pH 趋于稳定,可能是由于 SiO₃²⁻发生水解反应中和 H⁺所致。



在反应物初始浓度由 11.54 g/L 增至 30.75 g/L 条件下,pH 降幅由 7.68%~8.52% 增加至 21.80%~26.78%。分析是由于随着初始反应物浓度的增加,单位体积内 Fe³⁺与 SO₄²⁻含量增加,有效促进了类施氏矿物的合成,增加了 H⁺产量。

不同反应物浓度下总 Fe、SO₄²⁻、Ca²⁺、SiO₃²⁻浓度的变化如图 2 所示。可知,溶液中的总 Fe、SO₄²⁻、Ca²⁺、SiO₃²⁻浓度均在反应开始 1 min 内迅速下降,FeSO₄·7H₂O 在 H₂O₂ 的催化下快速产生了 Fe³⁺,Fe³⁺在短时间内与 SO₄²⁻、Cr(VI)反应形成含铬矿物沉淀;同时,SiO₃²⁻与 Ca²⁺碰撞形成 CaSiO₃嵌合在矿物

中。因此,各离子浓度均急剧下降,之后浓度趋于平稳是由于合成类施氏矿物反应逐渐达到平衡。

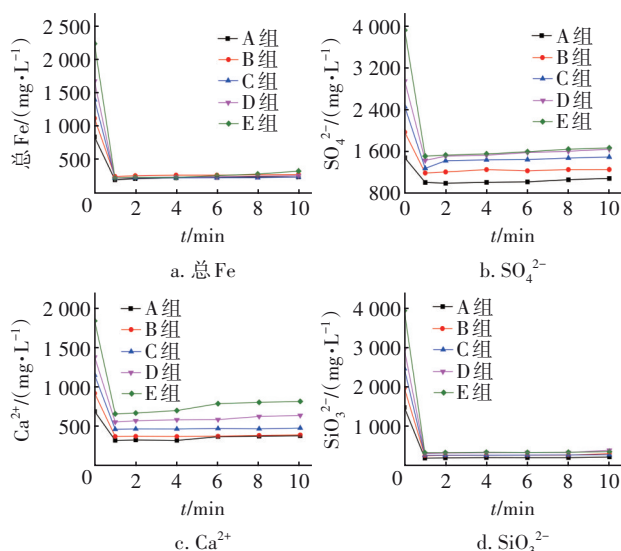


图2 不同反应物浓度下总Fe、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 浓度的变化

Fig.2 Change of total Fe, SO_4^{2-} , Ca^{2+} and SiO_3^{2-}

concentrations with different reactant concentrations

反应物浓度对去除Cr(VI)的影响如图3所示。可知,Cr(VI)浓度在反应开始1 min内由100 mg/L急剧下降至0.85~6.34 mg/L,绝大部分Cr(VI)被去除,之后Cr(VI)浓度呈上升趋势。结合上述分析可知,类施氏矿物在合成过程中会产生大量 H^+ ,酸性环境导致类施氏矿物孔道溶解或结构发生改变,因此Cr(VI)重新溶出。

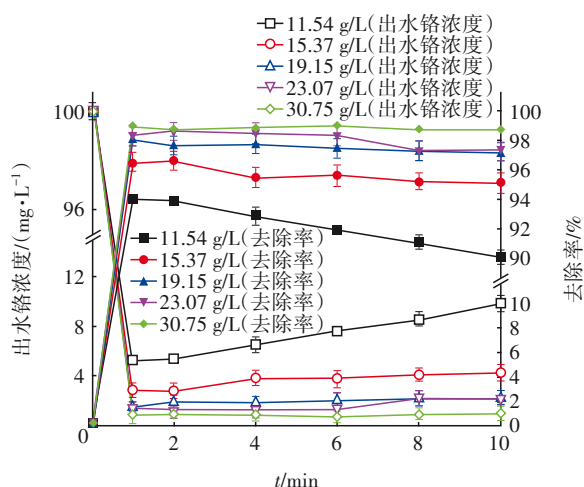


图3 反应物浓度对去除Cr(VI)的影响

Fig.3 Effect of reactant concentration on Cr(VI) removal

当反应物初始浓度由11.54 g/L增至30.75 g/L时,Cr(VI)去除率由89.12%~94.66%增至98.99%~99.15%。这是由于初始反应物浓度增加后,Cr(VI)

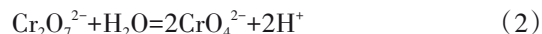
周围的 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 浓度增大,Cr(VI)与矿物接触的几率增大,去除效果增强^[8];同时单位体积内 Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 的活化分子数量增多,促进了 Ca^{2+} 与 SiO_3^{2-} 的有效碰撞,加速了 CaSiO_3 与Cr(VI)的共沉淀。

2.2 温度对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响

温度对去除Cr(VI)的影响表明,反应开始1 min内,Cr(VI)浓度由100 mg/L下降至1.68~3.14 mg/L,不同温度条件下Cr(VI)均基本被去除,之后缓慢上升。在温度为15~35℃的条件下,Cr(VI)去除率由94.76%~96.86%增至97.74%~98.32%,温度对去除Cr(VI)的影响微弱。这是由于Cr(VI)与类施氏矿物结合的化学键相对稳定,当反应物浓度相同时,合成的类施氏矿物量差距较小。

2.3 pH对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响

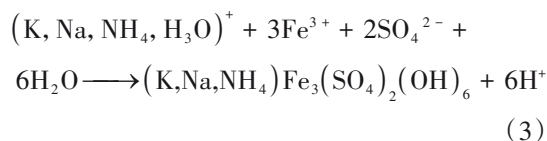
初始pH不仅会影响矿物表面的带电性和质子化程度,还会影响Cr(VI)在溶液中的存在形态。当初始pH为2.0~7.5时,反应开始1 min后,Cr(VI)浓度迅速下降至0.44~7.16 mg/L,之后回升至0.72~10.27 mg/L。当系统初始pH由2.0增加至7.5时,Cr(VI)去除率由99.28%~99.56%降至89.73%~92.84%。初始pH升高以后,类施氏矿物表面的带电基团由正电荷向负电荷转变,从而对含氧阴离子Cr(VI)产生静电斥力,影响了其与类施氏矿物的结合^[9];pH的变化影响了Cr(VI)在溶液中的存在形态,见式(2)。 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 在pH为3~8时共存,当溶液pH升高后, H_2CrO_4 和 HCrO_4^- 发生电解反应转变为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} ,而临界基团 $\text{Fe}-\text{O}-$ 对 HCrO_4^- 的亲合力最高,吸附量最大^[10];同时,pH升高会促进 Fe^{3+} 和 OH^- 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,并覆盖在类施氏矿物表面,抑制 $\cdot\text{OH}$ 产生^[11],影响Cr(VI)的去除。



2.4 共存离子对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响

Na^+ 、 K^+ 等共存离子普遍存在于水体中,共存离子浓度增加会加速次生铁矿的形成,且 Na^+ 、 K^+ 离子半径与 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 相似,反应过程中可能会占据矿物的吸附点位,影响对Cr(VI)的去除。共存离子浓度对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响表明,Cr(VI)浓度在反应开始1 min内下降至3.73~68.65 mg/L,之后趋于平稳。当共存离子浓度为20~80 mmol/L时,对Cr(VI)的去除率由95.16%~96.27%降至90.01%~90.36%;当共存离子浓度继续增至100 mmol/L时,对Cr(VI)的去除率降至30.65%~31.35%,共存离子

浓度增大对类施氏矿物去除Cr(VI)存在抑制作用,且在80~100 mmol/L区间更为显著。推测原因是:一方面共存阳离子会与 Fe^{3+} 形成竞争关系^[12],影响类施氏矿物与Cr(VI)的结合,从而降低去除Cr(VI)的能力;另一方面共存离子增大到一定浓度时会加速 Na^+ 、 K^+ 与 SO_4^{2-} 反应生成黄铁矾矿,见式(3)^[13],抑制类施氏矿物的合成。



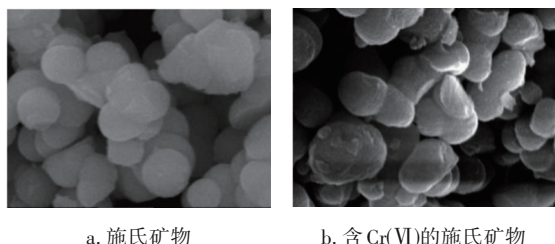
2.5 络合剂对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响

工业生产需投加一定量的络合剂以满足生产需求,络合剂的分散、悬浮作用可能会影响矿物去除工业废水中的重金属。络合剂浓度对类施氏矿物去除Cr(VI)的影响表明,Cr(VI)浓度在反应开始1 min内迅速下降至2.48~24.69 mg/L,之后趋于平稳。当络合剂浓度由0.5 mmol/L增至8.0 mmol/L时,对Cr(VI)的去除率由97.52%~97.86%降至75.22%~75.33%。推测溶液中络合剂EDTA-2Na与 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 发生络合反应^[14],影响类施氏矿物的合成,导致去除能力降低。

2.6 类施氏矿物去除Cr(VI)机理分析

2.6.1 矿物微观结构分析

施氏矿物的SEM照片如图4所示。可见,施氏矿物表面由光滑球形颗粒组成,直径约为2.48~3.39 μm ,表面有一些突起,这与Xie等人^[15]的研究结果一致。相比于施氏矿物,含Cr(VI)的施氏矿物结构形态并未发生改变,这是因为Cr(VI)在施氏矿物上的结合机理主要包括静电吸附、与表面 $\cdot\text{OH}$ 的络合作用,以及与 SO_4^{2-} 的交换作用,致使溶液中的Cr(VI)吸附在施氏矿物表面^[7],故没有影响施氏矿物的球形颗粒状形态。



a. 施氏矿物 b. 含Cr(VI)的施氏矿物

图4 施氏矿物的SEM照片

Fig.4 SEM photos of Schwertmannite

反应过程中类施氏矿物的SEM照片见图5。可

见,反应开始后1~4 min内,矿物表面被大量细小的球状颗粒覆盖;6 min之后,矿物表面开始出现长度为0.83~1.63 μm 、宽度为0.55~1.0 μm 的不规则块状矿物,可能是在合成过程中添加的 Na_2SiO_3 、 CaCl_2 生成大量 CaSiO_3 嵌合在类施氏矿物中所致。反应8 min时,矿物表面的结晶颗粒密度增大,球状特征不再清晰,且之后矿物稳定,推测类施氏矿物是在反应开始后的6~8 min内合成的。

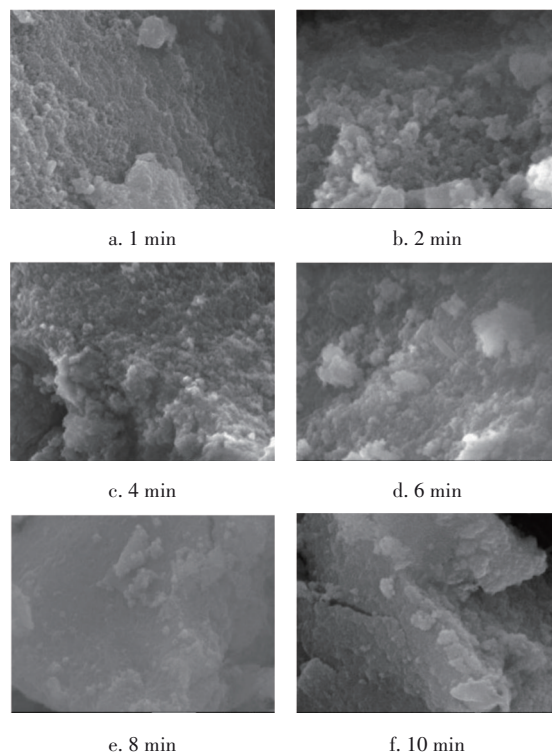
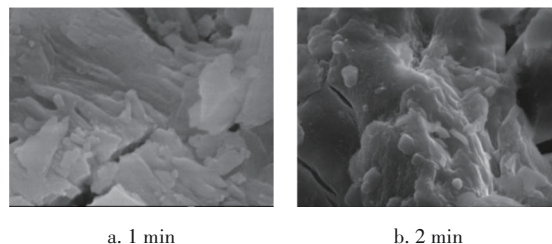


图5 类施氏矿物的SEM照片

Fig.5 SEM photos of Schwertmannite-like mineral materials

含Cr(VI)类施氏矿物的SEM照片见图6。含Cr(VI)类施氏矿物表面为不规则的多边形块状颗粒,表面光滑,且在反应1~10 min内表观结构基本未发生明显变化,说明类施氏矿物能在1 min之内快速去除Cr(VI),与上述分析结果一致。结合图5的结果推断,类施氏矿物是在合成过程中去除Cr(VI)的。



a. 1 min

b. 2 min

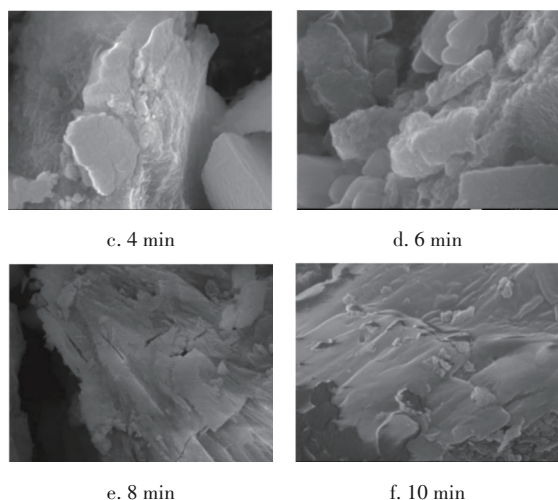
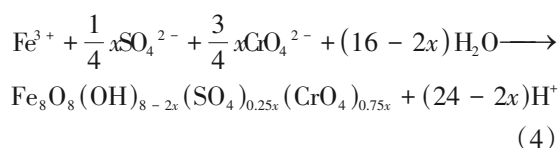


图6 含Cr(VI)类施氏矿物的SEM照片

Fig.6 SEM photos of Schwertmannite-like mineral materials

另外发现,含Cr(VI)类施氏矿物的长和宽较类施氏矿物分别多出0.24~0.60、0.21~0.33 μm。分析原因:①类施氏矿物中的CaSiO₃通过网捕作用将Cr(VI)离子固定在矿物的晶格中,同时溶液中的Cr(VI)与类施氏矿物发生共沉淀反应,Cr(VI)充实了矿物的晶体结构,导致类施氏矿物表观发生明显改变;②Cr(VI)与SO₄²⁻的离子半径相当^[16],所以类施氏矿物表面和隧道内部的SO₄²⁻很容易被含Cr(VI)阴离子取代,见式(4),溶液中的Cr(VI)被吸附在类施氏矿物表面,致使其本来具有的球状颗粒不被观察到。



相对于施氏矿物,类施氏矿物棍棒状和细小的球状颗粒表面为重金属提供了更多的吸附点位,所以对Cr(VI)的去除水平远远优于施氏矿物。分析表明,类施氏矿物的比表面积为322.85 m²/g,较施氏矿物的13.70 m²/g增大了约23倍,也验证了这一点。

2.6.2 矿物XRD分析

类施氏矿物和施氏矿物的XRD图谱见图7。可知,施氏矿物衍射峰为22.65°、35.42°、47.37°、55.23°、61.45°,与标准施氏矿物(JCPDS47-1775)一致。含Cr(VI)施氏矿物较施氏矿物峰值略有增加,说明吸附Cr(VI)后矿物的结晶度上升。二者的

XRD图谱均呈现较多毛刺,说明晶体结晶度差或是无定形矿物。

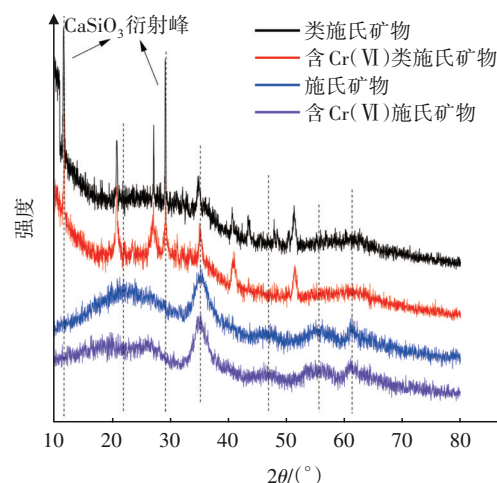


图7 类施氏矿物和施氏矿物的XRD图谱

Fig.7 XRD pattern of Schwertmannite-like mineral materials and Schwertmannite

类施氏矿物的XRD图谱在20.83°、27.31°、35.10°、41.13°、51.88°处出现与施氏矿物相近的衍射峰,说明类施氏矿物部分晶体结构与施氏矿物相似。35.10°、51.88°处的衍射峰出现偏移,且衍射峰较窄,与矿物中CaSiO₃的嵌入导致矿物晶相出现一定程度的变化有关^[17]。嵌合的CaSiO₃可以提高矿物的稳定性,为溶液中的Cr(VI)提供了更多的吸附点位,提高了类施氏矿物对Cr(VI)的去除效果。此外,类施氏矿物在11.52°、29.51°处出现了CaSiO₃的衍射峰,表明类施氏矿物是在合成施氏矿物的基础上嵌合硅酸钙生成的一种新型矿物。含Cr(VI)类施氏矿物衍射峰相对于类施氏矿物没有出现新的峰位。Cr(VI)是通过离子交换、静电吸附等方式与类施氏矿物表面的SO₄²⁻络合^[18],因此不影响矿物的隧道结构和晶型。但是含Cr(VI)类施氏矿物在27.31°、41.13°处的衍射峰比类施氏矿物分别高出96、127 cps,这是由于Cr(VI)通过共沉淀作用进入类施氏矿物晶格中,增强了矿物的结晶度所致。

2.6.3 矿物FT-IR分析

矿物的红外光谱如图8所示。可以看出,含Cr(VI)施氏矿物、含Cr(VI)类施氏矿物的SO₄²⁻吸收峰透过率分别比施氏矿物、类施氏矿物增加了17.17%、32.02%。Cr(VI)的离子半径与SO₄²⁻相近,吸附过程中其与施氏矿物表面的SO₄²⁻发生离子交换或表面络合反应^[8],从而导致施氏矿物中的SO₄²⁻

减少。

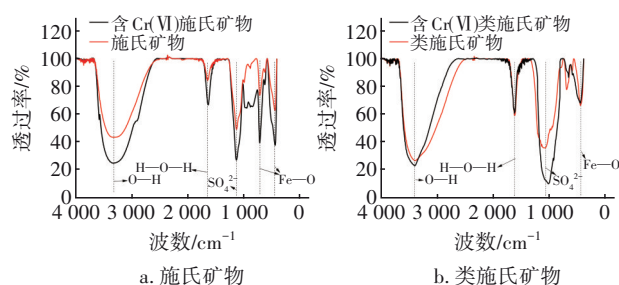


图8 类施氏矿物和施氏矿物的红外光谱

Fig.8 Infrared spectra of Schwertmannite-like mineral materials and Schwertmannite

含Cr(VI)类施氏矿物的O—H吸收峰透过率较类施氏矿物增加了4.29%,表明类施氏矿物结合Cr(VI)后基团含量减少。推测原因是类施氏矿物表面的羟基基团与重金属离子进行配位络合,促使重金属离子进入矿物双电层的stern层,通过形成的内层络合物去除Cr(VI)^[19],由此导致O—H含量减少。含Cr(VI)类施氏矿物的SO₄²⁻吸收峰透过率比类施氏矿物增加了25.30%,这是SO₄²⁻与溶液中的Cr(VI)在合成矿物时发生离子交换和共沉淀作用所致。类施氏矿物的O—H特征峰和SO₄²⁻吸收峰均呈明显的沟壑状,透过率较施氏矿物分别降低了5.71%、29.95%,表明类施氏矿物含有更多的羟基和硫酸根基团,因此对Cr(VI)的去除能力增强。

2.7 类施氏矿物和施氏矿物去除效能对比

保持温度为35℃、pH为2.0、共存离子浓度为20 mmol/L、络合剂浓度为0.5 mmol/L,试验结果表明,类施氏矿物溶液中Cr(VI)在1 min内由100 mg/L降至最低值,去除率为97.7%,之后趋于稳定。施氏矿物在反应12 h后达到最大去除率47.98%,较类施氏矿物下降49.72%。施氏矿物合成及处理时间较长,而类施氏矿物可以在1 min内将Cr(VI)基本去除,且去除效能显著优于施氏矿物。

2.8 类施氏矿物和施氏矿物的稳定性

类施氏矿物溶液中的Cr(VI)浓度在1 d时上升至0.37 mg/L,之后趋于稳定,Cr(VI)的溶出率为1.16%,表明类施氏矿物能高效固定Cr(VI)。推测原因:①类施氏矿物通过CaSiO₃的网捕作用将Cr(VI)稳定地固定在矿物固相中,不易发生后沉淀现象;②通过共沉淀作用去除的Cr(VI)被吸附在类施氏矿物内,导致Cr(VI)无法溶出^[7];③Cr(VI)可能会生成(Cr_x,Fe_{1-x})(OH)₃等化合物,增加了类施氏矿物的

吸附稳定性^[18]。

同时发现,1 d内施氏矿物溶液中的Cr(VI)浓度升至0.13 mg/L,之后趋于稳定,Cr(VI)的溶出率为28.39%,较类施氏矿物增加27.23%,存在Cr(VI)的二次污染。这是因为施氏矿物主要是通过静电吸附或离子交换作用将溶液中的重金属吸附在矿物表面,经过长时间浸泡后,施氏矿物表面电位发生变化,致使通过静电吸附作用去除的Cr(VI)脱附,同时溶液中游离的Fe³⁺与Cr(VI)发生离子交换,也促使溶液中Cr(VI)浓度升高。

3 结论

① 共存离子浓度和络合剂浓度增大均会显著抑制Cr(VI)的去除。当共存离子浓度为100 mmol/L时,对Cr(VI)的去除率可以降至30.65%~31.35%;当络合剂浓度为8.0 mmol/L时,对Cr(VI)的去除率仅为75.22%~75.33%。初始反应物浓度、温度、初始pH对Cr(VI)的去除影响不明显。

② 合成类施氏矿物的最佳反应条件是温度为35℃、pH为2.0、共存离子浓度为20 mmol/L、络合剂浓度为0.5 mmol/L,此时对Cr(VI)的最高去除率为97.7%,较施氏矿物提高了49.72%。

③ 含Cr(VI)类施氏矿物溶液中Cr(VI)浓度在1 d内上升至0.37 mg/L,Cr(VI)溶出率为1.16%,较施氏矿物降低了27.23%。

④ 类施氏矿物可以通过静电吸附、离子交换等方式吸附重金属,并能通过CaSiO₃的网捕和共沉淀作用将重金属固定在矿物的晶格内,从而可在合成过程中高效去除废水中的Cr(VI)。

参考文献:

- [1] 孙晓飞,张宁,刘淑艳,等. 六价铬Cr(VI)最新研究进展[J]. 应用化工,2020,49(4): 1035-1038,1043. SUN Xiaofei, ZHANG Ning, LIU Shuyan, et al. Recent research progress of hexavalent chromium Cr(VI) [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(4): 1035-1038, 1043(in Chinese).
- [2] XIE Y Y, LU G N, YE H, et al. Role of dissolved organic matter in the release of chromium from Schwertmannite: kinetics, repartition, and mechanisms [J]. Journal of Environmental Quality, 2017, 46(5): 1088-1097.
- [3] YU C Y, ZHANG J, WU X L, et al. Cr(VI) removal by biogenic Schwertmannite in continuous flow column [J].

- Geochemical Journal, 2014, 48(1): 1-7.
- [4] PAIKARAY S, SCHROEDER C, PEIFFER S. Schwertmannite stability in anoxic Fe(II)-rich aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 217:292-305.
- [5] FITZPATRICK R W, MOSLEY L M, RAVEN M D, *et al.* Schwertmannite formation and properties in acidic drain environments following exposure and oxidation of acid sulfate soils in irrigation areas during extreme drought [J]. *Geoderma*, 2017, 308: 235-251.
- [6] FAN C, CUO C L, GUO J H, *et al.* Thiocyanate-induced labilization of Schwertmannite: impacts and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 80: 218-228.
- [7] FAN C, GUO C L, ZENG Y F, *et al.* The behavior of chromium and arsenic associated with redox transformation of Schwertmannite in AMD environment [J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 945-953.
- [8] 朱立超,刘元元,李伟民,等. 施氏矿物的化学合成及其对含Cr(VI)地下水吸附修复[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 629-639.
- ZHU Lichao, LIU Yuanyuan, LI Weimin, *et al.* Adsorptive remediation of Cr(VI) contaminated groundwater with chemically synthesized Schwertmannite [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(2): 629-639 (in Chinese).
- [9] SCHOEPFER V A, BURTON E D, JOHNSTON S G. Contrasting effects of phosphate on the rapid transformation of Schwertmannite to Fe(III) (oxy) hydroxides at near-neutral pH [J]. *Geoderma*, 2019, 340: 115-123.
- [10] ZHU J Y, CHEN F, GAN M. Controllable biosynthesis of nanoscale Schwertmannite and the application in heavy metal effective removal [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529:147012.
- [11] 薛旭东,王永平,张思敬,等. 施氏矿物/H₂O₂体系对废水中甲基橙的降解性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 843-849.
- XUE Xudong, WANG Yongping, ZHANG Sijing, *et al.* Performance and mechanism of oxidative degradation of methyl orange in wastewater by Schwertmannite/ H₂O₂ system [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(4): 843-849(in Chinese).
- [12] SHI Y, ZHONG R X, ZHOU L X, *et al.* Photoreductive dissolution of Schwertmannite loaded with Cr(VI) induced by tartaric acid[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130127.
- [13] 范聪. 施氏矿物还原-重结晶过程中重金属的再分配机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- FAN Cong. Redistribution Mechanism of Previously-bound Heavy Metals during the Fe(II)-induced Recrystallization of Schwertmannite [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019 (in Chinese).
- [14] ZHANG J, REN L L, ZHANG D J, *et al.* Reduction of NO to N₂ in an autotrophic up-flow bioreactor with sponge iron bed based Fe(II)EDTA complexation[J]. *Fuel*, 2019, 254:115631.
- [15] XIE Y Y, LU G N, YE H, *et al.* Fulvic acid induced the liberation of chromium from CrO₄²⁻-substituted Schwertmannite [J]. *Chemical Geology*, 2017, 475: 52-61.
- [16] ZHANG Z, GUO G L, LI X T, *et al.* Effects of hydrogen-peroxide supply rate on Schwertmannite microstructure and chromium(VI) adsorption performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 520-528.
- [17] 牟海燕. 施氏矿物对水体中As(V)和Cr(VI)同步去除试验研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2015.
- MOU Haiyan. An Experimental Study on Simultaneous Removal of Aqueous As(V) and Cr(VI) by Schwertmannite [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015(in Chinese).
- [18] WAN J J, GUO C L, TU Z H, *et al.* Microbial reduction of Cr(VI)-loaded Schwertmannite by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2017, 35(9): 727-734.
- [19] 张明. 有机大分子与Fe/Cu/Al金属离子配位络合电荷传输性能的理论研究[D]. 成都:四川师范大学, 2015.
- ZHANG Ming. Theoretical Investigation on the Charge Transport Properties of Organic Macromolecular Coordination with Fe/Cu/Al Metal Ions [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2015(in Chinese).

作者简介: 蓝伊森(2002-), 女, 广东河源人, 本科在读, 主要研究方向为水污染控制。

E-mail: 32116160153@e.gzhu.edu.cn

收稿日期: 2023-07-08

修回日期: 2023-08-06

(编辑: 任莹莹)