

煅烧铝柱撑蒙脱石材料结合态 Fe(II)对邻硝基苯酚的还原转化研究

李观燕, 何广平, 吴宏海, 赵 丹, 杜可清, 管玉峰

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 通过铝盐与蒙脱石(Na-Mt)反应制备了铝柱撑蒙脱石(Al-Mt),同时采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)对在不同温度(200~600℃)下煅烧获得的铝柱撑蒙脱石产物(Al-Mt-X)进行表征。探讨 Fe(II)与 Al-Mt-X 所形成的复合系统对邻硝基苯酚(2-NP)的吸附-还原降解行为,包括铝柱撑蒙脱石的煅烧温度、煅烧铝柱撑蒙脱石的表面酸位变化以及溶液 pH 值等条件对邻硝基苯酚还原转化的影响。结果表明,由于随着煅烧温度的升高,煅烧铝柱撑蒙脱石表面酸性位点会逐渐减少,使得其对 Fe(II)的还原性能增强;煅烧温度高于 500℃ 时,煅烧改性产物与 Fe(II)形成的 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统显著提高了 Fe(II)物种的还原活性,因而有效增强对 2-NP 的还原降解。此外,Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对 2-NP 的还原降解符合准一级反应动力学方程,表观速率常数(k)随 pH 值和铝柱撑蒙脱石煅烧温度的升高而增大。作为一种功能性矿物材料,煅烧铝柱撑蒙脱石在缺氧环境下能有效促进吸附态 Fe(II)物种对污染物的还原降解,煅烧温度与 pH 值是其中两个重要的制约因素。

关键词: 煅烧铝柱撑蒙脱石;邻硝基苯酚(2-NP);还原转化;亚铁离子;复合系统

中图分类号: P579; P578.967

文献标识码: A

中图分类号: 1000-6524(2015)06-0893-08

The reductive transformation of 2-nitrophenol by Fe(II) associated with the thermally treated Al-pillared montmorillonite material

LI Guan-yan, HE Guang-ping, WU Hong-hai, ZHAO Dan, DU Ke-qing and GUAN Yu-feng

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this study, the preparation of Al-pillared montmorillonite (Al-Mt) was conducted using aluminum salt reacting with montmorillonite (Na-Mt). Meanwhile, the thermally treated Al-pillared montmorillonite samples (Al-Mt-X) at different temperatures (200~600℃) were characterized using X-ray diffraction (XRD) and infrared spectra (FTIR) methods. The reductive transformation of 2-nitrophenol (2-NP) by Fe(II)/the thermally treated Al-pillared montmorillonite complex system was investigated, with a consideration of the effects of calcination temperature, surface acid sites and solution pH on the transformation efficiency of 2-NP. The results showed that, with increasing calcinations temperature, the surface acid sites of Al-Mt-X were gradually reduced, and thus the reduction transformation efficiency of 2-NP was enhanced. As the calcination temperature was higher than 500℃, Fe(II) and the thermally treated Al-pillared montmorillonite (Al-Mt-X) formed an Fe(II)/Al-Mt-X complex system that could effectively improve the reaction capability of Fe(II) species for 2-NP reductive transformation. In addition, the reduction transformation of 2-NP by the Al-Mt-X complex system

收稿日期: 2015-07-22; 修订日期: 2015-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372050)

作者简介: 李观燕(1990-), 女, 硕士生, 物理化学专业, E-mail: lgyan0991@163.com; 通讯作者: 何广平, 女, 副教授, 研究方向: 环境物理化学, E-mail: hegp@scnu.edu.cn

could be described well by the pseudo first-order kinetic equation. The reaction apparent constant (k) of 2-NP reduction was increased with the increasing calcination temperature and solution pH. Therefore, the thermally treated Al-pillared montmorillonite as functional materials can effectively improve the reductive capability of the adsorbed species of Fe(II) to degrade pollutants in an anaerobic environment. It should be indicated that the calcination temperatures and solution pH were two important impact factors.

Key words: calcined Al-pillared montmorillonite; 2-nitrophenol; reductive transformation; ferrous ion; complex system

粘土矿物的改性是矿物材料研究的热点之一,尤其是可利用粘土层间阳离子交换能力,将各种离子或离子团引入粘土层间以形成插层或柱撑粘土,改变粘土层间域结构,从而优化其材料性质。例如,经煅烧形成金属氧化物簇支撑的层柱结构,仍是国内外十分活跃的粘土改性研究领域之一(Baksh *et al.*, 1992; Diano *et al.*, 1994; Solin *et al.*, 1997; Gil and Gandia, 2000; 马炽丽等, 2007)。铝柱撑蒙脱石(Al-Mt)是基于蒙脱石层间阳离子的化学活性,通过离子交换等方式将羟基铝聚合阳离子即 Keggin 离子 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 作为柱撑剂引入蒙脱石层间域内,经煅烧形成金属氧化物簇支撑的层柱结构,从而形成比表面积较大、热稳定性较好的一种复合材料(吴平霄等, 1997; 马炽丽等, 2007)。因具有较大的比表面积和良好吸附性能,铝柱撑蒙脱石材料已经在环境污染物的吸附与去除方面得到了广泛应用(丁雪军等, 2005)。另一方面,吸附在铁氧化物上的 Fe(II)物种可形成 Fe(II)/铁氧化物复合系统,该系统表面结合态的 Fe(II)物种的还原电位较低,因而提高了 Fe(II)物种的还原反应活性,可用于对环境污染物的还原转化,例如,可应用于缺氧环境下污染物的还原降解(Erbs *et al.*, 1999; Lee and Batechelor, 2002)。Liang 等(2009)研究了被吸附在 $\gamma-Al_2O_3$ 和 TiO_2 上的 Fe(II)物种对邻硝基苯酚的还原转化,结果表明这两种非铁氧化物与铁氧化物类似,与吸附在上面的 Fe(II)物种一起可形成 Fe(II)/氧化物复合系统,该系统表面结合态的 Fe(II)物种的还原电位降低,提高了 Fe(II)物种的还原活性。然而,铝柱撑蒙脱石及其煅烧产物在与 Fe(II)形成 Fe(II)/材料复合系统后,能否同样提高 Fe(II)物种的还原活性呢? 目前这方面尚未见文献报道。

硝基芳香族化合物在工业生产中的应用广泛,属于毒性大且威胁人体健康的一类化学物质(Khursheed and Gupta, 2003)。硝基苯酚上硝基基团对苯

环具有强烈的拉电子效应,使得苯环上 π 电子亲电性增强,易于进攻酶和蛋白质中的羟基、氨基、巯基等带孤对电子的基团,具有潜在的致癌、致畸和致突变性(Xu *et al.*, 2002; Long *et al.*, 2003)。许多研究表明,硝基芳香族化合物在自然界中的主要转化途径是在厌氧环境下(例如:沉积物、土壤和含水层)发生还原转化反应,其中起主要作用的关键物种是不同形态的 Fe(II)物种。在这一还原体系的作用下,硝基苯类化合物被转化为苯胺类化合物,而苯胺类化合物的毒性比硝基苯类的低约 500 倍(Rugge *et al.*, 1998),且更易被生物降解(Heijman *et al.*, 1995),从而降低对人类以及环境的危害。本文先采用铝盐与蒙脱石(Na-Mt)反应制备铝柱撑蒙脱石,再经不同温度(200~600 $^{\circ}C$)下煅烧获得煅烧铝柱撑蒙脱石样品。拟以邻硝基苯酚作为目标污染物,深入研究 Fe(II)与煅烧铝柱撑蒙脱石所形成的复合系统对邻硝基苯酚的吸附-还原性能,探讨煅烧温度、煅烧铝柱撑蒙脱石的表面酸位变化以及溶液 pH 值等条件对该复合系统还原能力的影响,以期 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统有效应用于厌氧环境中有害污染物的还原修复提供理论与实践指导。

1 实验部分

1.1 试剂

4-磺酸丙基吗啉(MOPS)、4-吗啉乙磺酸钠(MES)、邻硝基苯酚(2-NP)购于上海阿拉丁试剂厂。 CH_3OH 为色谱纯,其它试剂 $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ 、 $NaOH$ 、 $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ 、 HCl 均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂)。

1.2 铝柱撑蒙脱石的制备与表征

在 80 $^{\circ}C$ 不断强力搅拌的情况下,将 0.2 mol/L 的 $AlCl_3$ 溶液按碱化度 $m = 2.4$ 的比例滴入 0.4 mol/L $NaOH$ 溶液中,滴完之后需继续强力搅拌 2 h,后在 60 $^{\circ}C$ 陈化 1 d,便得到羟基铝柱撑剂;在 80 $^{\circ}C$

不断搅拌的状态下将羟基铝柱撑剂以铝土比为 10 mmol/g 的比例滴进 1% 的钠基蒙脱石的悬浮液中, 滴完后继续搅拌 2 h, 后在 60℃ 陈化 2 d。离心洗涤去除 Cl^- , 在 80℃ 恒温干燥后研磨成粉末, 过 200 目筛后得到铝柱撑蒙脱石(Al-Mt)(吴平霄等, 1997; 马炽丽等, 2007)。再设定温度为 200~600℃, 置于马弗炉中煅烧 3 h, 分别获得在不同温度条件下煅烧后的煅烧铝柱撑蒙脱石。煅烧温度为 200℃ 时所得的产物样品标记为 Al-Mt-200, 其余类推, 标记为 Al-Mt-300 至 Al-Mt-600。

采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)等方法对上述不同温度下煅烧获得的铝柱撑蒙脱石材料进行结构表征, 采用吸附吡啶红外光谱法材料表面酸位。将约 0.1 g 待测样品铺满小西林瓶的底部, 加入适量的吡啶至刚好浸湿粉末样品, 使其充分吸附吡啶 2 h, 然后于 80℃ 下干燥 48 h, 后进行红外光谱测定。吸附吡啶的样品标记为: 样品/Py, 比如 Mt/Py 等。

1.3 邻硝基苯酚的吸附-还原实验方法

Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对邻硝基苯酚的吸附-还原实验在氮气保护的缺氧环境下进行。将含 28 mmol/L (MOPS 或 MES) 以及 0.1 mol/L NaCl 的 250 mL 缓冲溶液加入到玻璃反应器中, 同时加入一定量的矿物材料。调节 pH 值后, 加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 温度恒定 25℃、转速 400 r/min 下搅拌 2 h, 使矿物充分吸附 Fe^{2+} 。之后, 加入一定量的 2-NP, 使其初始浓度为 0.022 mmol/L, 于 4 h 内间隔取样, 上清液过 0.45 μm 滤膜后进行高效液相色谱分析。高效液相色谱仪(HPLC)型号为日本岛津 Shimadzu LC-10AT, 色谱柱为 Synchronis-C18 反相柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)。流动相组成为 80% 甲醇和 20% 超纯水(超纯水加盐酸酸化至 pH=2.8)(孙克文等, 2008), 流量为 1 mL/min, 柱温为 25℃, 而进样量为 20 μL , 2-NP 检测波长 265 nm。2-NP 待测浓度相对较高, 检测误差小。

2 结果与讨论

2.1 不同温度煅烧铝柱撑蒙脱石表征

图 1 是不同矿物材料的 XRD 衍射图。从图 1 可见, Na-Mt 在 $2\theta=7.26^\circ$ (001) 和 $2\theta=19.88^\circ$ (02, 11) 处有两个强而明显的峰, 它们是蒙脱石原样的特征衍射峰(Thompson *et al.*, 1998)。原样 Na-Mt 的

$d_{(001)}$ 值为 1.25 nm, 铝柱撑蒙脱石 $d_{(001)}$ 值增大至 1.85 nm。铝柱撑蒙脱石、煅烧铝柱撑蒙脱石的 $d_{(001)}$ 值较之 Na-Mt 的大大增加, 表明铝柱撑剂插入了蒙脱石层间; 而不同温度煅烧的材料之间的 d 值相差不大, 说明层间羟基铝聚合阳离子脱去吸附水和羟基转变成氧化物, 材料的热稳定性能良好, 与文献报道相符合(马炽丽等, 2007)。

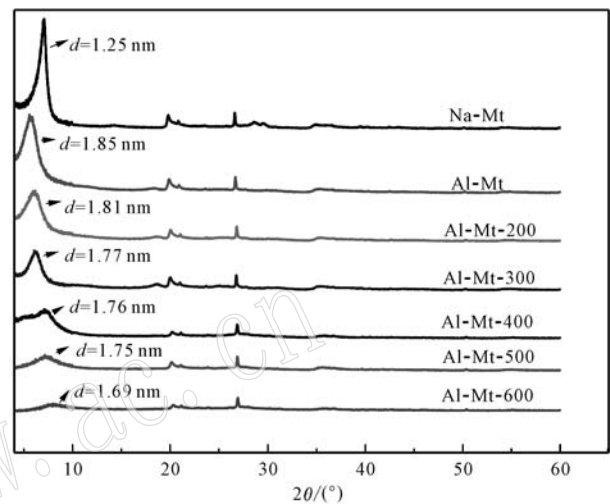


图 1 Na-Mt、Al-Mt 及不同温度煅烧的 Al-Mt 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Na-Mt, Al-Mt and thermally treated Al-pillared montmorillonite

图 2 是不同矿物材料的红外光谱。从图 2 可以看出, 钠基蒙脱石(Na-Mt)经铝柱撑后, 大多数红外吸收特征峰位置几乎未变, 表明蒙脱石的基本骨架未破坏(管俊芳等, 2005)。样品均出现了典型的蒙脱石吸收峰, 如 3618 cm^{-1} 附近吸收带属于蒙脱石的羟基伸缩振动, 3423 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 附近吸收带分别为层间吸附水的伸缩振动和弯曲振动。 1042 cm^{-1} 附近吸收带则属于四面体 Si—O—Si 的伸缩振动; 而 916 cm^{-1} 附近吸收带属于八面体中 Al—OH—Al 中 OH 的弯曲振动; 835 cm^{-1} 吸收带归属于四面体 Si—O—Si 的伸缩振动。高频区 3618 cm^{-1} 和 3432 cm^{-1} 处吸收峰有所减弱并且趋于消失, 而中频区 1636 cm^{-1} 向低频漂移为 1632 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} 则趋于消失。 1636 cm^{-1} 和 1435 cm^{-1} 为层间水分子羟基的弯曲振动峰, 可能是进入层间的柱撑剂与层间水形成了氢键, 而氢键的存在可以使羟基吸收带移向低频(彭文世等, 1982), 而且高温煅烧或导致失水, 使得层间水分子羟基的弯曲振动峰消失。Al-Mt-200、Al-Mt-300、Al-Mt-400、Al-Mt-500、Al-

Mt-600 样品的 FTIR 吸附峰的形态基本一致,说明在 600℃ 条件下 Al-Mt 的热稳定性仍较高。这与其 XRD 分析结果(图 1)一致。

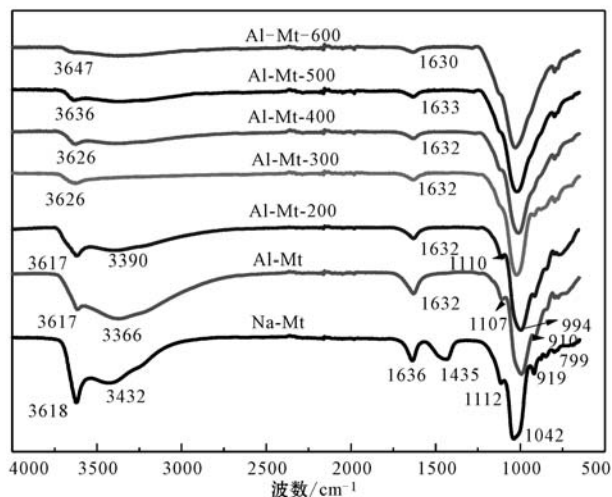


图 2 Na-Mt、Al-Mt 及不同温度煅烧的 Al-Mt-X 的红外谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of Na-Mt, Al-Mt and thermally treated Al-pillared montmorillonite

2.2 铝柱撑蒙脱石矿物表面酸位

固体酸是指能够释放质子(H^+)[即质子酸或 Brønsted 酸(简称 B 酸)]或可以接受外来电子对(Lewis 酸,简称 L 酸)的固体物质。粘土矿物是一种天然固体酸。粘土矿物的微结构是粘土矿物酸性来源及特征的制约因素。大量研究表明,层状硅酸盐矿物结构中同时含有 B 酸位和 L 酸位(叶玲等, 1997, 1999; 赵统刚等, 2006)。吡啶易与 B 酸位作用形成吡啶阳离子(PyH^+),在红外光谱 1540 cm^{-1} 左右出现对应的特征吸收峰(Reddy *et al.*, 2007)(图 3)。同样,吡啶与 L 酸位结合形成络合物(L:Py),在 1450 cm^{-1} 出现特征峰。吡啶与 L 酸位络合振动峰(简称为 L:Py)以及吡啶与水分子形成氢键的振动峰(H:Py)均出现在 1445 cm^{-1} 左右,因此,红外谱图上 1445 cm^{-1} 特征峰为二者的合峰。此外, 1595 cm^{-1} 左右特征峰也是上述两个键合的合峰(Akçay *et al.*, 2005)。 1490 cm^{-1} 处的尖峰归属为 L:Py 与 PyH^+ 的合峰。而在 1641 cm^{-1} 左右的宽峰则是残余水分子的弯曲振动峰(1638 cm^{-1})、 PyH^+ (1640 cm^{-1})以及 L:Py(1620 cm^{-1})的合峰(Brown and Rhodes, 1997)。粘土矿物吸附吡啶后,将会在 $1400\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内出现吡啶与固体酸位

反应的一系列特征峰。因此,通过酸位特征峰可以定性分析不同温度煅烧的铝柱撑蒙脱石的酸位变化趋势。而且,随着煅烧温度的升高,酸性特征峰的峰强逐渐减弱,使得煅烧铝柱撑蒙脱石的酸位点反而逐渐减少。这是因为表面吸附与层间水含量、层间阳离子类型以及类质同像替代影响了粘土矿物的酸性特征。

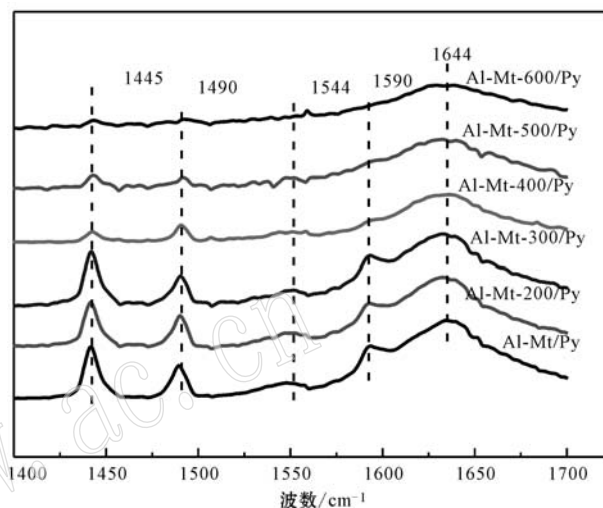


图 3 吸附吡啶的 Al-Mt 及不同温度煅烧的 Al-Mt 的红外谱图

Fig. 3 Py-FTIR spectrum of Al-Mt and thermally treated Al-pillared montmorillonite

粘土矿物中的 B 酸中心主要来源于层间极化水、硅氧四面体中类质同像替代位负电场吸引的少量 H_3O^+ 以及部分铝断键吸附水。L 酸位来源于片层侧缘的铝断键,粘土矿物层间阳离子脱水后也成为 L 酸中心(Akçay *et al.*, 2005)。高于 200°C 的热处理会使酸位数减少,这与矿物层间水的减少有关。蒙脱石的 B 酸位直接受其层间含水量的影响。当含水量较高时,阳离子极化效应扩展到大量的水分子间,使酸位降低。随着温度升高,矿物层间含水量逐渐降低, 400°C 时层间水基本完全脱去,质子迅速减少,导致 B 酸酸量急剧减少, B 酸位几乎完全消失(刘红梅等, 2010)。随着煅烧温度的升高,煅烧铝柱撑蒙脱石失去表面吸附的水以及层间极化水,导致酸位点反而逐渐减少。这有利于 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对邻硝基苯酚的吸附-还原转化作用。

2.3 不同还原体系对 2-NP 的吸附-还原转化比

图 4 为不同反应体系对 2-NP 的吸附还原转化

效果的对比。实验中体系均恒温 25℃, pH=7.0, Al-Mt-600 矿物材料悬浊液的固体浓度为 4 g/L, 2-NP 初始浓度为 0.022 mmol/L, FeSO₄ 浓度为 3 mmol/L。从图 4 可以看出, 当没有添加 Fe(II) 时, 煅烧铝柱撑蒙脱石对 2-NP 的去除仅为很弱的吸附, 该体系对 2-NP 的去除率在反应 40 min 时只有 8%; 尽管 Fe(II) 对 2-NP 具有还原作用, 该体系对 2-NP 的去除率只达到 54%, 但 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对 2-NP 的去除率却达到了 100%。这说明 Fe(II) 参与形成了 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石界面复合系统, 从而提高 Fe(II) 物种的还原活性, 并有效地增强对 2-NP 的还原去除。因此, Fe(II)/Al-Mt-600 系统对 2-NP 的吸附-还原去除效果, 明显好于单独 Fe(II) 对 2-NP 的还原转化效果。

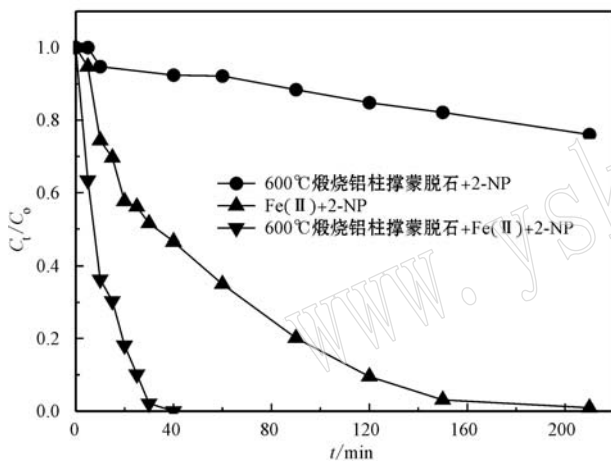


图 4 不同反应体系对 2-NP 的还原转化

Fig. 4 The transformation of 2-nitrophenol in different reaction systems

2.4 煅烧温度对 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统还原 2-NP 的影响

图 5 为煅烧温度对 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统还原 2-NP 的影响。实验条件均为 25℃, pH=7.0, 矿物悬浊液的固体浓度为 4 g/L, 2-NP 的初始浓度为 0.022 mmol/L, FeSO₄ 浓度为 3 mmol/L。

随着该矿物被煅烧温度的升高, Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对 2-NP 的还原作用增强。但当温度升高至 500℃ 时, 复合系统对 2-NP 的还原作用与单独 Fe(II) 对 2-NP 的还原作用相当。当温度煅烧至 500℃ 以上, Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统就明显提高了 Fe(II) 物种的还原活性, 从而对 2-NP 的还原作用增强。可能的还原促进机理探讨如下:

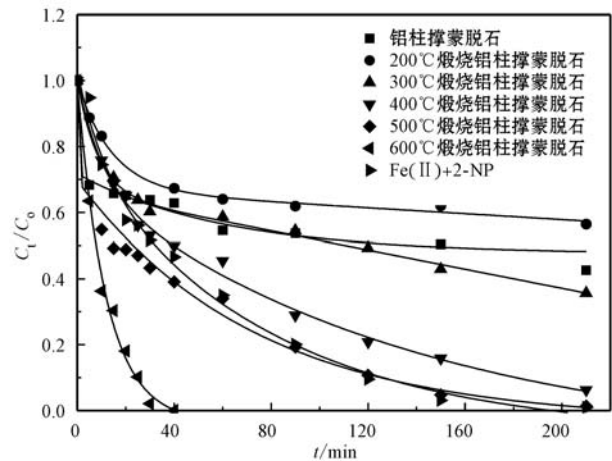


图 5 不同煅烧温度下形成的煅烧铝柱撑材料对 2-NP 还原转化

Fig. 5 Reductive transformation of 2-nitrophenol in different thermally treated Al-pillared montmorillonites

粘土矿物是一种天然固体酸, 那么其表面存在的众多酸位可能会与邻硝基苯酚竞争吸引电子。Fe²⁺ 在还原过程中会因释放出电子而易被氧化为 Fe³⁺。虽然硝基苯酚分子的硝基基团具有强烈的拉电子效应, 但矿物存在的酸位越多, 越易与 Fe²⁺ 释放出的电子结合并延缓其向 2-NP 的电子传输, 而且酸位点越多, 延缓效应越强, 从而减弱矿物对 Fe(II) 还原转化 2-NP 的促进效果。铝柱撑蒙脱石的酸位较之蒙脱石原样强已为人们所证实。蒙脱石原样经煅烧, 其酸位会发生先升高而后逐渐降低的变化趋势(刘红梅等, 2010)。对于铝柱撑蒙脱石而言, 其酸位也发生类似的变化趋势(图 3)。

随着煅烧温度的升高, 酸性特征峰的峰强逐渐减弱, 铝柱撑蒙脱石的酸位点也逐渐减少(图 3), 那么与邻硝基苯酚硝基的拉电子竞争相应会减弱。这样, 随着煅烧温度的升高, Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石材料复合系统对 2-NP 的还原作用性能得到增强。例如当煅烧温度升高至 600℃ 以上时, 煅烧产物对 Fe(II) 还原性能的促进可以上升到蒙脱石原样的水平。煅烧温度低于 500℃ 时, 由于材料的酸位仍较强, 使得该界面复合系统对 2-NP 的还原作用弱于单独 Fe(II) 对 2-NP 的还原作用, 其中 200℃ 煅烧样品的促进能力甚至不如未煅烧样品。温度升高, 铝柱撑蒙脱石在层间聚羟基铝慢慢转变成 Al₂O₃ 柱。当温度升高至 500℃ 以上, 铝柱撑蒙脱石层间形成了类似 Al₂O₃ 结构, Fe(II) 物种的还原活性相应得到

提高,从而增强 2-NP 的还原作用。这与前面提到的 Fe(II)/ γ -Al₂O₃ 复合系统还原性质一致,该系统中 Fe(II) 的还原性能明显提高。

总之,不管天然蒙脱石还是煅烧铝柱撑改性蒙脱石,这些矿物材料对 Fe(II) 还原作用的催化促进,主要取决于材料的结构与表面酸碱性。首要条件是形成类似氧化物的结构与表面,铁铝钛氧化物是理想的结构相。这样,可以形成类似氧化物表面并与 Fe(II) 配位结合而形成界面还原系统。之前研究发现,铁插层改性蒙脱石中铁容易形成各种羟基铁氧化物聚集体,与铝柱撑蒙脱石有所不同:前者不经煅烧处理,就可以明显强化 Fe(II) 还原性能(赵丹, 2015)。

2.5 溶液 pH 值对 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统吸附-还原 2-NP 的影响

实验体系均在恒温 25℃ 进行。煅烧铝柱撑蒙脱石悬浊液中固体浓度为 4 g/L Al-Mt-500, 2-NP 初始浓度为 0.022 mmol/L, FeSO₄ 初始浓度为 3 mmol/L。实验结果表明(图 6), 溶液 pH 值对 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统吸附-还原 2-NP 的影响显著。随着 pH 值的升高, 反应速率明显加快。例如在 pH=5.5 时, 反应进行得很慢; 当 pH 值升高至 7.3 时, 2-NP 的浓度急剧下降, 在 40 min 反应基本完成。这是因为, 当 Fe²⁺ 浓度一定时, pH 值升高降低了矿物表面的正电荷, 增加了负电荷密度, 有效地增加活性吸附位点, 可以加速 Fe²⁺ 的吸附, 促进了 Fe²⁺ 和 Fe(OH)⁺ 在矿物表面上的吸附结合(Schultz *et al.*, 2000), 形成表面结合态的 Fe(II), 因而提高了 Fe(II)

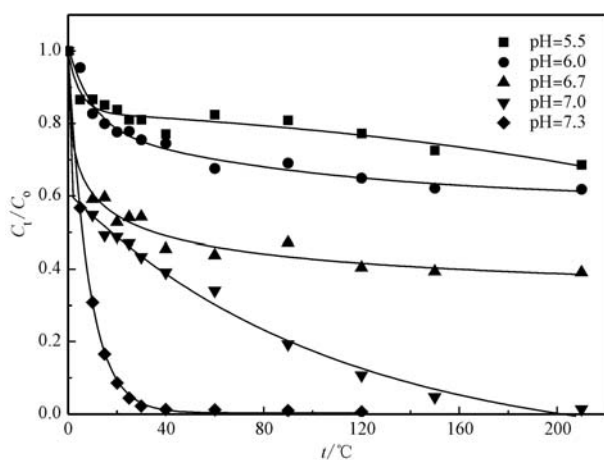


图 6 pH 值对 2-NP 的还原转化的影响

Fig. 6 Reductive transformation of 2-nitrophenol in different pH values

物种的还原活性,从而有效地促进了对 2-NP 的还原速率(孙克文等, 2008)。可见, pH 值对 Fe(II) 物种的还原活性的影响很大。

2.6 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统还原 2-NP 的动力学

采用准一级动力学方程 $\ln(C_1/C_0) = -kt$ 对 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统还原转化 2-NP 的过程进行动力学拟合计算, 式中 C_0 、 C_1 (mmol/L) 分别表示 2-NP 的初始和反应时间 t 时刻浓度, k (min⁻¹) 为准一级反应速率常数, t (min) 为时间。在与图 5 相同的实验条件下, 不同反应体系中 2-NP 的吸附-还原动力学拟合方程列于表 1。

表 1 不同体系对邻硝基苯酚的吸附-还原动力学方程的拟合结果

Table 1 Pseudo one order kinetic equation fit to adsorption and reductive transformation of 2-NP by various complex systems

不同体系	拟合方程 Y=A+BX		R ²	k/min ⁻¹
	A	B		
600℃ 煅烧铝柱撑蒙脱石 + 2-NP	0.001 2	0.020 1	0.974 9	0.001 2
Fe(II) + 2-NP	0.021 7	-0.033 4	0.985 2	0.021 7
600℃ 煅烧铝柱撑蒙脱石 + Fe(II) + 2-NP	0.087 9	0.011 5	0.984 0	0.087 8

从表 1 可以看出, $\ln(C_0/C_1)$ 与 t 呈现良好的线性关系 ($R^2 > 0.97$), 说明不同系统中 2-NP 的还原过程均符合准一级反应动力学方程。Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对邻硝基苯酚还原去除速率明显大于 Fe(II) 体系、煅烧铝柱撑蒙脱石两种各自单一系统的去除速率, 说明煅烧铝柱撑蒙脱石能够与 Fe(II) 形成理想的 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统, 从而提高了 Fe(II) 物种的反应活性。作为一种功能材料, 其所形成的 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统在厌氧环境下具有较强的还原降解污染物能力。图 7 为 pH 值(a)、煅烧温度(b)对上述准一级反应表观速率常数 k 的影响。由图 7 可见, 表观速率常数 (k) 随溶液 pH 值、铝柱撑蒙脱石的煅烧温度增大而增大。当 Fe²⁺ 浓度一定时, pH 值升高降低了矿物表面的正电荷, 增加了负电荷密度, 有效地增加活性吸附位点, 可加快 Fe²⁺ 的吸附, 因而促进了 Fe²⁺ 和 Fe(OH)⁺ 在矿物表面的吸附和结合, 形成表面结合态的 Fe(II)。Fe(II) 物种反应活性的提高, 有效地促进 2-NP 还原速率。随着煅烧温度的升高, 铝柱撑蒙脱石表面的酸位逐渐减少, 与邻硝基苯酚

拉电子竞争能力减弱。这样,随着煅烧温度的升高,铝柱撑蒙脱石层间形成 Al_2O_3 柱结构,形成的 Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统中,Fe(II)与铝柱撑蒙脱石层间 Al_2O_3 柱发生作用,于是,提高了 Fe

(II)物种的还原活性,对 2-NP 的还原作用增强。这与本文的实验结果一致。Tao 等(2009)采用循环伏安法研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 表面上吸附态 Fe(II)物种的还原活性,变化趋势与本实验研究结果相符。

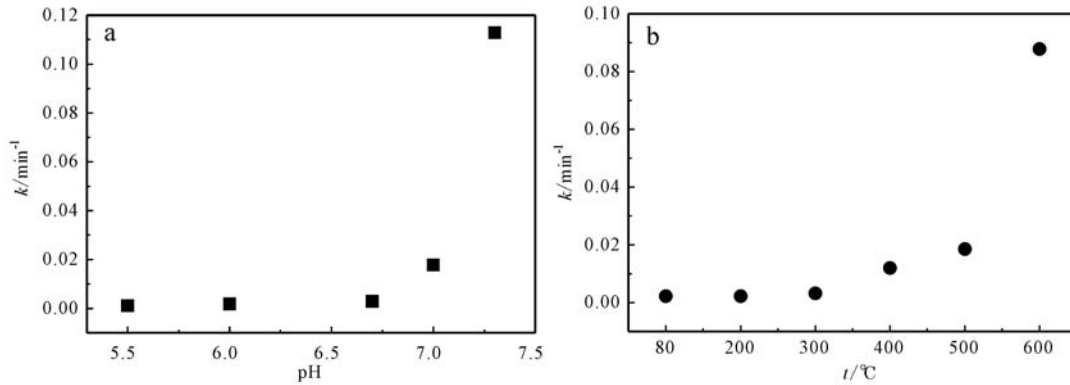


图 7 2-NP 吸附-还原转化的动力学常数(k)与 pH 值(a)、煅烧温度(b)的关系

Fig. 7 The relationships of k for adsorption-reductive transformation of 2-NP with pH values (a) and calcination temperatures (b)

3 结论

(1) 铝柱撑蒙脱石 $d_{(001)}$ 值由蒙脱石的 1.25 nm 增大至 1.85 nm, 但不同温度条件下煅烧获得的样品的 d 值相差不大, 说明该种材料的热稳定性较好。随着铝柱撑蒙脱石煅烧温度的升高, 其酸性的红外吸收特征峰呈现逐渐减弱, 表明其酸位点发生了相应减少。

(2) 当煅烧温度高于 500°C 时, Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统中, 吸附态 Fe(II) 物种的还原活性得到提高, 因此在厌氧环境中该系统能有效吸附还原去除 2-NP, 说明 2-NP 的还原转化效果明显受到铝柱撑蒙脱石煅烧温度的影响。

(3) Fe(II)/煅烧铝柱撑蒙脱石复合系统对 2-NP 的吸附-还原过程符合准一级动力学方程, 其速率常数(k)随 pH 值、铝柱撑蒙脱石煅烧温度的升高而增大。

References

Akay M. 2005. The surface acidity and characterization of Fe-montmorillonite probed by in situ FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine [J]. *Applied Catalysis A General*, 294(2): 156~160.

Baksh M, Safdar Kikkinides, Eustathios S, *et al.* 1992. Characteriza-

tion of physisorption of a new class of microporous adsorbents pillared clays[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(9): 2181~2189.

Brown D R and Rhodes C N. 1997. Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays[J]. *Catalysis Letters*, 45(1): 35~40.

Diano W, Rubino R and Sergio M. 1994. Al-pillared montmorillonite preparation from concentrated slurries of homoionic clay, characterization and thermal stability[J]. *Microporous Materials*, 2(3): 179~184.

Ding Xuejun, An Taicheng, Fu Jiamo, *et al.* 2005. Study situation of pillared clay and its applications in the environmental pollutants treatment[J]. *Geochimica*, 34(6): 626~634 (in Chinese with English abstract).

Erbs M, Hansen H C B and Olsen C E. 1999. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron(III) hydroxide sulfate (green rust)[J]. *Environmental Science & Technology*, 33(2): 307~311.

Gil A and Gandia L M. 2000. Recent advances in the synthesis and catalytic application of pillared clay[J]. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42(1&2): 145~212.

Guan Junfang, Di Jingru, Yu Jishun, *et al.* 2005. Infrared spectra of Zr/Al-pillared montmorillonite mineral material[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(2): 220~224 (in Chinese with English abstract).

Heijman C G, Grieder E, Hollinger C, *et al.* 1995. Reduction of nitroaromatic compounds coupled to microbial iron reduction in laboratory aquifer columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 29(3): 775~783.

- Khursheed K and Gupta S K. 2003. Continuous biotransformation and Removal of nitrophenols under denitrifying conditions[J]. *Water Research*, 37: 2 953~2 959.
- Lee W and Batchelor B. 2002. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. green rust[J]. *Environmental Science & Technology*, 36(24): 5 348~5 354.
- Liang Tao, Li Fangbai, Feng Chunhua, *et al.* 2009. Reductive transformation of 2-nitrophenol by Fe(II) species in γ -aluminum oxide suspension[J]. *Applied Clay Science*, 46: 95~101.
- Liu Hongmei, Yuan Peng, Liu Dong, *et al.* 2010. Mechanism of heat treatment temperature and interlayer cation type on the solid acid of montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(supp. 1): 147~148(in Chinese with English abstract).
- Long H, Zhu Y X and Kissinger P T. 2003. Liquid chromatography with multichannel electrochemical detection for the determination of natural phenolic compounds [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 31: 631~634.
- Ma Chili, Tian Chengsheng and Zeng Fangui. 2007. Effect of different preparation methods on the properties of Al-pillared montmorillonite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 26(4): 661~667(in Chinese with English abstract).
- Rugge K, Hofstetter T B, Haderlein S B, *et al.* 1998. Characterization of predominant reductants in an anaerobic leachate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 32(1): 23~31.
- Reddy C R, Nagendrappa G J and Prakash B S. 2007. Surface acidity study of Mn⁺-montmorillonite clay catalysts by FTIR spectroscopy Correlation with esterification activity[J]. *Catalysis Communications*, 8(3): 241~246.
- Solin S A. 1997. Clays and clay intercalation compounds properties and physical phenomena[J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27: 89~115.
- Schultz C A and Grundl T J. 2000. pH dependence on reduction rate of 4-Cl-nitrobenzene by Fe(II)/montmorillonite systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 34: 3 641~3 648.
- Sun Kewen, Tao Liang, Zhong Jihong, *et al.* 2008. Interactively interfacial reaction between reductive transformation of 2-Nitrophenol and Fe(II) adsorbed on kaoline[J]. *Ecological Environment*, 17(6): 2 177~2 182(in Chinese with English abstract).
- Thompson P L, Rame L A and Schnoor J L. 1998. Uptake and transformation of TNT by hybrid poplar trees[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 975~980.
- Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Xiao Wending, *et al.* 1997. Synthesis and characterization of Pillared Montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (2): 200~207(in Chinese with English abstract).
- Xu M, Zhang A, Han S, *et al.* 2002. Studies of 3D-quantitative structure-activity relationships on a set of nitroaromatic compounds: CoMFA, advanced CoMFA and CoMSIA[J]. *Chemosphere*, 48(7): 707~715.
- Ye Ling, Huang Jitai, Xiao Zijing, *et al.* 1997. Study on the factors affecting the acid and stability of clay solid acid[J]. *Journal of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 16(supp. 1): 47~51(in Chinese with English abstract).
- Ye Ling, Xiao Zijing, Dai Jincao, *et al.* 1999. Regulating the surface acidity of clay solid acid and its catalytic activity[J]. *Journal of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 18(4): 277~279 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Dan. 2015. A study and Comparison on the adsorption-reductive transformation of orange G and 2-nitrophenol by the different minerals/Fe(II) complex systems[D]. South China Normal University(in Chinese with English abstract).
- Zhao Tonggang, Wu Deyi, He Shengbing, *et al.* 2006. Progress in research of surface acidity of silicate clay minerals[J]. *Soils*, 38(1): 17~22(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 丁雪军, 安太成, 傅家谟, 等. 2005. 柱撑粘土复合材料的研究进展及其在环境污染物治理方面的应用[J]. *地球化学*, 34(6): 626~634.
- 管俊芳, 狄敬茹, 于吉顺, 等. 2005. Zr/Al 基柱撑蒙脱石矿物材料的红外光谱研究[J]. *硅酸盐学报*, 33(2): 220~224.
- 刘红梅, 袁 鹏, 刘 冬, 等. 2010. 热处理温度与层间阳离子类型对蒙脱石固体酸性的制约机理[J]. *矿物学报*, 30(S1): 147~148.
- 马炽丽, 田承圣, 曾凡桂. 2007. 不同制备方法对铝柱撑蒙脱石性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 26(4): 661~667.
- 彭文世, 刘高魁. 1982. *矿物红外光谱图集*[M]. 北京: 科学出版社, 11~12.
- 孙克文, 陶 亮, 钟继洪, 等. 2008. 高岭土界面 Fe(II) 吸附与邻硝基苯酚还原转化的交互反应研究[J]. *生态环境*, 17(6): 2 177~2 182.
- 吴平霄, 张惠芬, 肖文丁, 等. 1997. 柱撑蒙脱石制备与表征[J]. *矿物学报*, (2): 200~207.
- 叶 玲, 黄继泰, 肖子敬, 等. 1997. 影响粘土固体酸的酸性及稳定性因素初探[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 16(S1): 47~51.
- 叶 玲, 肖子敬, 戴劲草, 等. 1999. 粘土固体酸的表面酸性调控及其催化活性[J]. *矿物岩石地球化学通报* 18(4): 227~229.
- 赵 丹. 2015. 不同矿物/ Fe(II) 复合系统对橙黄 G 与邻硝基苯酚的吸附-还原去除的研究与比较[D]. 广州: 华南师范大学硕士学位论文.
- 赵统刚, 吴德意, 何圣兵, 等. 2006. 硅酸盐粘土矿物的表面酸性研究进展[J]. *土壤*, 38(1): 17~22.