

Fe(Ⅱ)/阳离子掺杂针铁矿矿物系统对 2-NP 的还原转化性能研究

杜可清, 吴宏海, 朱慧琳, 魏西鹏, 管玉峰, 蓝冰燕

(华南师范大学 化学与环境学院, 中国 广州 510006)

摘要: 制备了不同阳离子掺杂改性的针铁矿, 并采用 XRD、红外、热重差热分析以及 TEM 等手段对其进行了表征, 结果显示, 掺入 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 后并未明显改变 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的晶体结构类型, 说明部分阳离子掺杂进入 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶格, 从而分别形成因 Fe^{3+} 被 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 部分取代的固溶体; 红外分析也得到类似结果; 热重和差热分析以及 TEM 观察结果均表明几种金属阳离子没有形成氧化物相, 可以确定这些离子已经进入针铁矿的晶格; 紫外-可见漫反射光谱分析发现 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 掺杂者的能带隙较之纯相针铁矿的稍小, 依次为 2.18 eV 和 2.24 eV; 而 Al^{3+} 掺杂者的能带隙与纯相针铁矿相比有所提高, 增加至 2.34 eV。此外还考查了不同阳离子掺杂及纯相针铁矿与 Fe(Ⅱ) 构成的复合系统对邻硝基苯酚(2-NP) 的还原效果, 研究表明, 在溶液 pH=6 和 25℃ 等的条件下, 上述还原转化反应符合准一级动力学方程。其中, Fe(Ⅱ)/ Al^{3+} 掺杂针铁矿复合系统对 2-NP 的降解效果最好, 在 120 min 时就达到了 100% 去除率, 在一定浓度范围内, 随着 2-NP 浓度的升高, 2-NP 的还原速率降低。而且, Fe(Ⅱ)/ Al^{3+} -针铁矿复合系统速率常数(k) 随着溶液的 pH 值增大而升高。

关键词: 阳离子掺杂针铁矿; 亚铁离子; 邻硝基苯酚(2-NP); 还原转化

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)06-1075-10

A study of the reductive transformation properties of the mineral systems of Fe(Ⅱ)/cation-doped goethite for 2-NP

DU Ke-qing, WU Hong-hai, ZHU Hui-lin, WEI Xi-peng, GUAN Yu-feng and LAN Bing-yan

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

Abstract: In this paper, modified goethite samples doped with different cations were prepared and characterized. XRD showed that doping cations Mn^{2+} , Cr^{3+} and Al^{3+} didn't significantly change the types of crystal structure for $\alpha\text{-FeOOH}$, indicating that the cations were doped into the $\alpha\text{-FeOOH}$ lattice, and solid solutions were respectively formed when Fe^{3+} was partially replaced by Mn^{2+} , Cr^{3+} and Al^{3+} . The infrared analysis also showed a similar result. The results of TGA-DTA and TEM exhibited that these metal cations had entered the goethite lattice. By UV-vis diffuse reflection spectrum analysis, it was found that the band gaps of goethite doped with Mn^{2+} and Cr^{3+} were 2.18 and 2.24 eV, respectively, lower than the band gap of pure goethite (2.28 eV); in contrast, the band gap of goethite doped with Al^{3+} was increased to 2.34 eV. In addition, the reductive effects of different complex systems of Fe(Ⅱ) combined with pure goethite and its counterparts doped with above three different cations on 2-NP reduction were investigated, and it was found that the 2-nitrophenol (2-NP) reductive transformation followed the pseudo-first-order kinetics under the condition pH=6 and temperature 25℃. The system

收稿日期: 2016-03-31; 接受日期: 2016-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372050)

作者简介: 杜可清(1992-), 女, 硕士研究生, 环境工程与科学专业, E-mail: dkk9201@163.com; 通讯作者: 吴宏海, 男, 教授, 博士生导师; E-mail: wuhonghai@sclu.edu.cn.

Fe(II)/goethite doped with Al^{3+} showed the best degradation of 2-NP with a removal efficiency of 100% within 120 min. However, the reductive rate of 2-NP transformation was clearly reduced with the initial concentrations of 2-NP increasing to a certain extent. Moreover, the rate constant (k) of the system doped with Al^{3+} was increased with the increment of the solution pH value.

Key words: cation-doped goethite; ferrous ion; 2-nitrophenol (2-NP); reductive transformation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41372050)

硝基芳香族化合物是重要的化工品,广泛应用于炸药、农药、杀虫剂等产品的生产(Spain, 1995),可在环境中持续存在并可能在食物链中积累,属于毒性大且威胁人体健康的一类化学物质(Khursheed and Gupta, 2003)。硝基芳香族化合物由于苯环上硝基的吸电子作用(Melgoza and Buitron, 2001),苯环上形成了 π 电子的缺电子特性,使好氧微生物加氧酶所催化的亲电子氧化攻击受阻,从而使硝基芳香族化合物难以实现好氧微生物降解(Behrend and Heesche-Wagner, 1999)。硝基芳香族化合物的降解方法有吸附法、生物法、超临界水氧化法等。研究发现,自然界广泛分布的铁氧化物与Fe(II)构成的非生物还原系统为有机污染物的非生物转化提供了有效途径,因而该类有机污染物的非生物转化正成为目前的研究热点(李俊等, 2009)。

包含多种类型铁氢氧化物和氧化物在内的铁氧化合物,在催化、磁性材料、传感器、颜料、环境污染治理等方面有广泛的用途(Liu *et al.*, 2007)。由于铁氧化物表面存在吸附、台阶、空位和扭折位点(丁振华, 1998),能够吸附络合游离的 Fe^{2+} ,形成吸附结合态的Fe(II)物种,可以有效降低Fe(II)物种的还原电位,从而提高系统的反应活性。于是, Klausen 等把Fe(II)/铁氧化物这一界面体系称为表面结合铁还原系统(Klausen *et al.*, 1995)。该系统能使硝基芳香化合物经脱硝基转化为相应的苯胺类物质,而后的毒性是前者毒性的约1/500(Rugge *et al.*, 1998),而且苯胺类化合物更易被生物降解(Heijman *et al.*, 1995),从而可以降低硝基芳香化合物对人类以及环境的危害。

近年来,大量研究表明,Fe(II)可以与磁铁矿、针铁矿、纤铁矿、赤铁矿等铁氧化物(Fredrickson and Gorby, 1996; Elsner *et al.*, 2004)还原转化卤代烃、杀虫剂、消毒副产物、硝基芳香化合物等多种有机污染物。针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)是典型的铁氧化物之一,因其具有较高的比表面积、稳定的化学性质及良好的吸附性能,故在工业生产和环境保护领域成为广

泛应用的功能性材料。然而,由于自然界中针铁矿很少以纯相的形式存在,通常都含有不同摩尔比的Al、Cr和Mn等其它替代离子以复合氧化物的形式存在,而且 $\alpha\text{-FeOOH}$ 结构中存在可以容纳或吸附金属离子的通道,因此有关金属离子掺杂的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 合成和性质方面的研究在环境控制、矿物勘查、催化剂优化改性等领域中具有重要实际意义。Mohapatra等(2005)研究了Ce离子掺杂对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 形成的影响,结果表明在Ce与Fe物质的量比值为0.014~0.070的范围内,可以得到均相 $\alpha\text{-(Fe,Ce)OOH}$ 纳米棒;Cao等(2009)等利用液相催化转化法,得到掺杂Ga的多面体形 $\alpha\text{-(Fe,Ga)OOH}$;任利荣等(2012)研究了Mn离子掺杂对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 结构和形貌的影响,发现低浓度Mn离子掺杂对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的形成起到了形貌和物相调控的作用, $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米棒的长径比随Mn离子加入量的增大而逐渐增加,同时Mn离子的存在可抑制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成。目前,针对金属离子掺杂改性针铁矿的制备及其对硝基芳香化合物还原降解的研究少有报道。本文以KOH碱性溶液为介质、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料,加入 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,利用水热合成方法分别合成 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 及 Al^{3+} 掺杂的 $\alpha\text{-FeOOH}$,以后以邻硝基苯酚为目标污染物,研究Fe(II)与金属阳离子掺杂针铁矿所形成的复合系统对邻硝基苯酚的还原降解反应。本文重点考察反应溶液pH值、Fe(II)与邻硝基苯酚的浓度对上述污染物还原降解的影响,以期有效应用Fe(II)/金属离子掺杂针铁矿复合系统于厌氧环境中有害污染物的还原修复提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 试剂

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 (色谱纯)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、KOH、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、

Al(NO₃)₃(天津市大茂化学试剂厂)均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 Mn²⁺、Cr³⁺、Al³⁺ 掺杂针铁矿的合成

采用移液管分别移取 4 mL 1 mol/L 的 Mn(NO₃)₂、Cr(NO₃)₃ 和 Al(NO₃)₃ 于 3 个烧杯中, 在烧杯中分别加入 100 mL 1 mol/L 的 Fe(NO₃)₃ 溶液并搅拌均匀[$n_{\text{Mn(II)}} = n_{\text{Cr(III)}} = n_{\text{Al(III)}} / n_{\text{Fe(III)}} = 0.04$]; 接着迅速加入 180 mL 5 mol/L KOH 溶液并搅拌, 将所得混合物的 pH 值用 0.1 mol/L 的 HCl 及 0.05 mol/L 的 NaOH 调节至 12 左右, 置于 2 L 烧杯中, 并用蒸馏水稀释至 2 L, 后置于 70℃ 下陈化。红棕色絮状含铁沉淀变成棕黄色小颗粒, 再用蒸馏水洗涤至中性, 利用真空冷冻干燥机在 -48℃ 下真空干燥制成金属离子掺杂针铁矿样品。

1.2.2 邻硝基苯酚的还原降解

Fe(II)/金属离子掺杂针铁矿复合系统对邻硝基苯酚的还原降解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 FeSO₄·7 H₂O, 温度恒定 25℃, 转速 400 r/min 下搅拌 2 h, 使矿物充分吸附 Fe²⁺。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)。检测条件为: 流量 1 mL/min、柱温 25℃、进样量 20 μL、2-NP 检测波长 265 nm。2-NP 浓度相对较高, 检测误差小。

2 结果与讨论

2.1 掺杂及纯相针铁矿的结构表征

Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 掺杂及纯相 α-FeOOH 的 XRD 衍射图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 纯相和 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 掺杂 α-FeOOH 的 2θ = 21.24°、33.24°、34.69°、36.65°、41.18° 和 53.24° 等处均存在明显的衍射峰(Cr-Gt、Al-Gt、Mn-Gt 分别代表 Cr、Al 和 Mn 掺杂针铁矿, Gt 则为纯相针铁矿, 下同)。这些衍射峰对应的晶面指数分别为 (110)、(130)、(021)、

(111)、(140) 和 (221), 与标准卡 PDF # 81-0464 的 α-FeOOH 吻合很好。对比图谱, 掺杂 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 者的衍射峰位置几乎未见有偏移, 也无明显新增的峰出现, 只是衍射峰的相对强度高于纯相 α-FeOOH。可见, 掺入 Mn²⁺、Cr³⁺、Al³⁺ 后并未明显改变 α-FeOOH 的晶体结构类型, 说明部分掺入的 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 离子进入 α-FeOOH 的晶格, 分别形成 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 部分取代 Fe³⁺ 的固溶体 (Singhetal *et al.*, 2002)。

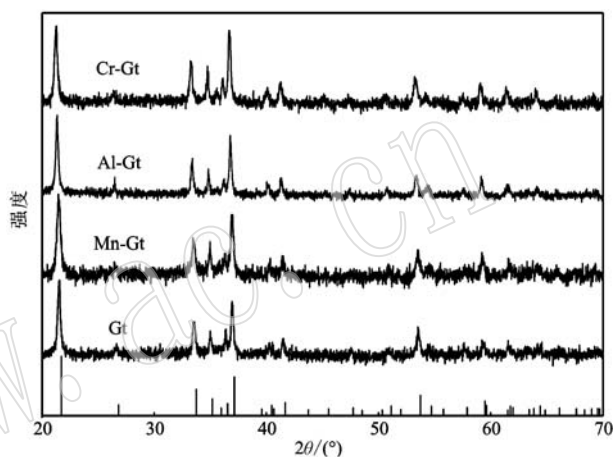


图 1 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 掺杂及纯相针铁矿的 XRD 分析结果

Fig. 1 XRD analyses of Cr³⁺, Al³⁺, Mn²⁺ cations doped and pure goethite phases

图 2 显示不同矿物材料的红外谱图。可以看出, 针铁矿(α-FeOOH)经 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 等离子掺杂后, 大多数红外吸收特征峰的位置几乎未改变, 表明针铁矿的基本骨架未遭到破坏。样品均出现典型的针铁矿吸收峰, 通过对纯相 α-FeOOH 和 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 掺杂相的对比分析, 发现 4 种样品在 3 200~3 400 cm⁻¹ 附近均出现了强烈的吸收峰, 分别应归属为大量表面羟基 OH 或 H₂O 分子的伸缩振动峰。1 640 cm⁻¹ 为结构水 O—H 弯曲振动峰, 可见 4 种矿物样品均存在结构水。α-FeOOH 在 792 和 888 cm⁻¹ 处出现特征吸收峰, 前者为 Fe—O—H 外平面伸缩振动峰, 后者 888 cm⁻¹ 为 Fe—O—H 的内平面伸缩振动峰。与纯相 α-FeOOH 的红外吸收图谱相比, 上述掺杂针铁矿分别在 794、793 和 791 cm⁻¹ 处存在 Fe—O—H 外平面伸缩振动峰, 而内平面伸缩振动峰分别移至 891、886 和 889 cm⁻¹。632、635、636 和 629 cm⁻¹ 分别为 Cr³⁺、Al³⁺、Mn²⁺ 掺杂及纯相针铁矿的 Fe—O 伸缩振动峰 (Krehula and

Music, 2006)。4种样品的 FTIR 吸附峰的形态基本一致,说明还原催化剂的物相仍为 α -FeOOH。这与 XRD 分析结果一致。

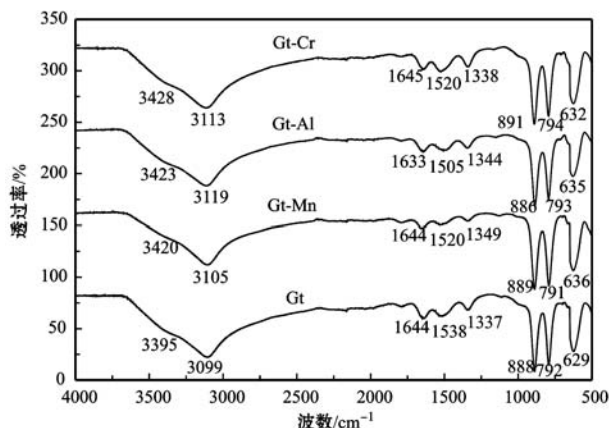


图2 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等阳离子掺杂及纯相针铁矿的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} cations doped and pure goethite phases

图3中a和b、c和d、e和f、g和h依次为 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 和 Mn^{2+} 掺杂及纯相针铁矿的 TEM 图像,其中标出了主要晶面指数。由图3a、3c、3e和3g可以看出,合成的纯相针铁矿及改性针铁矿均具有典型的针状晶体结构。经过测量,纯相针铁矿晶体长度和宽度分别为0.915和0.187 μm ,而 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 及 Mn^{2+} 掺杂针铁矿晶体的长度分别约为0.986、0.961和0.953 μm ,宽度依次约为0.216、0.198和0.203 μm 。据此推测阳离子已经进入针铁矿晶格并改变针铁矿颗粒的大小,然而针铁矿颗粒的基本形态并无显著变化。这与有关文献报道(Syed *et al.*, 2000)一致。对比图3b、3d、3f和3h还可以发现,图3b、3d和3f黑色箭头标记处显示阳离子掺杂针铁矿的晶格条纹粗细不均匀,即不太清晰完整,掺铬者(111)晶面发育较好,其他为(110)晶面发育,没有其它氧化物相出现。这些证据推测阳离子已经进入针铁矿晶格。

从样品的热重和差热分析曲线(图4)可以看出,纯相以及掺杂针铁矿均在约50℃有较少吸附水的失重,说明样品只含极少量的吸附水。4种针铁矿材料在300~400℃之间均出现明显的失重,其失重量分别为7.378%、8.788%、6.424%和6.674%,其对应的吸热峰也可以从图中清楚看出。上述材料明显失重归属于吸附水的失重和针铁矿的脱羟基作用

(Chitrakar *et al.*, 2006)。从图4还可以看出,纯相针铁矿与掺杂者的主要吸热峰位置均在300℃附近,失重幅度也大致相同,没有出现一个明显的新矿物相。所以,可以说明大部分金属元素进入了针铁矿晶格中,热重与差热分析结果也证实掺杂过程中金属阳离子大部分进入了针铁矿矿物晶格。这与前文 TEM 和 XRD 的分析结果一致。

2.2 掺杂及纯相针铁矿的紫外-可见漫反射光谱

矿物的紫外-可见漫反射检测分析结果表明,4种矿物材料的吸收边由 Al^{3+} 掺杂针铁矿开始,依次发生拓展,并出现明显的红移现象(图5a)。根据文献(Alder and Feinlieb, 1970)可以计算出材料的带隙能 E_g :

$$a(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中, a 为吸光系数, h 表示普朗克常量, ν 是入射光的频率, A 为吸光度, $h\nu = 1240/\lambda$, λ 为吸收边波长, E_g 为带隙能, n 取决于材料的半导体特性(本研究中 $n = 1$)。根据公式(1)可得到图5b。由图5b中切线的直线延伸至横坐标交点,即为带隙能。由图可以看出,掺杂 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 针铁矿的带隙能较之未掺杂的针铁矿纯矿物相小,依次为2.18 eV和2.24 eV;而 Al^{3+} 掺杂针铁矿的带隙能与针铁矿相比有所提高,增加至2.34 eV。纯相针铁矿的带隙能为2.28 eV。

2.3 Fe(II)/掺杂针铁矿复合系统对2-NP的还原效果

图6为 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 掺杂及纯相针铁矿/Fe(II)等不同复合系统对2-NP的还原转化情况。还原反应条件为:恒温25℃,pH=6,矿物材料投加量为4 g/L, FeSO_4 的初始浓度为3 mmol/L,2-NP浓度为0.022 mmol/L。从图6可以看出,掺杂 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 针铁矿在Fe(II)存在的情况下对2-NP的还原率越来越高。其中,Al-Gt/Fe(II)相对于Gt/Fe(II)复合系统还原作用较强,而Cr-Gt/Fe(II)及Mn-Gt/Fe(II)与Gt/Fe(II)复合系统相比还原作用则依次减弱。Gorski和Scherer(2011)提出吸附态Fe(II)氧化为Fe(III)的同时电子转移进入导带,转移电子具有比溶解态Fe(II)更低的还原电位。基于这个理论,有的学者认为溶解态Fe(II)吸附到铁氧化物表面后,电子从吸附态Fe(II)进入导带,而导带内的电子不稳定,其还原电位比溶解态Fe(II)低。这样,一部分导带内的电子将硝基苯转化为苯胺,另一部分电子可能进入矿物晶格(Luan

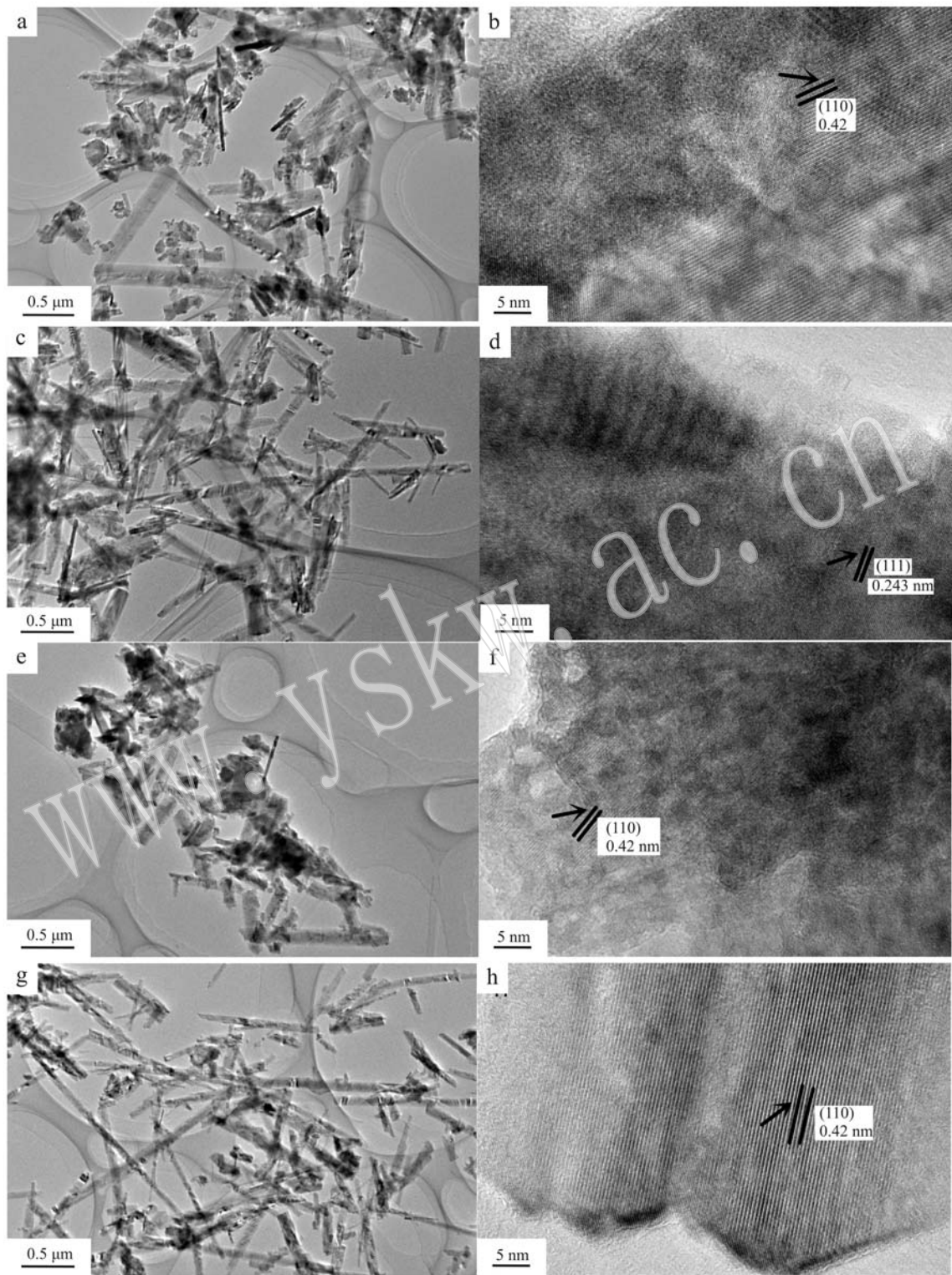


图 3 金属阳离子掺杂及纯相针铁矿的 TEM 图像

Fig. 3 TEM images of Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} cations doped and pure goethite phases

et al., 2013)。图 5b 显示 Al^{3+} 、未掺杂、 Cr^{3+} 及 Mn^{2+} 掺杂针铁矿的带隙能依次减小,可以推测由于 4 种材料的带隙能依次减小导致导带内的电子进入矿物晶格的速率随之加快,从而抑制导带内电子还

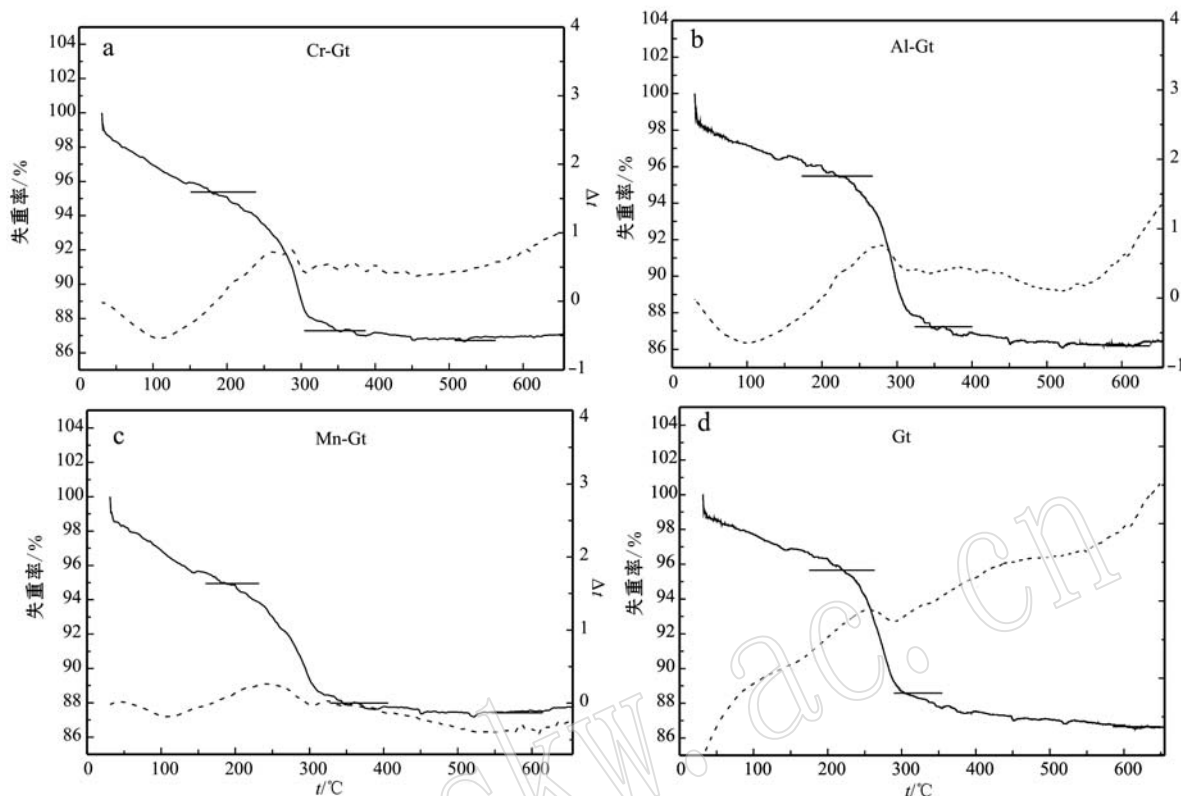


图 4 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 阳离子掺杂以及纯相针铁矿的热重(TGA)和差热(DTA)分析曲线

Fig. 4 TGA and DTA curves of Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} cations doped and pure goethite phases

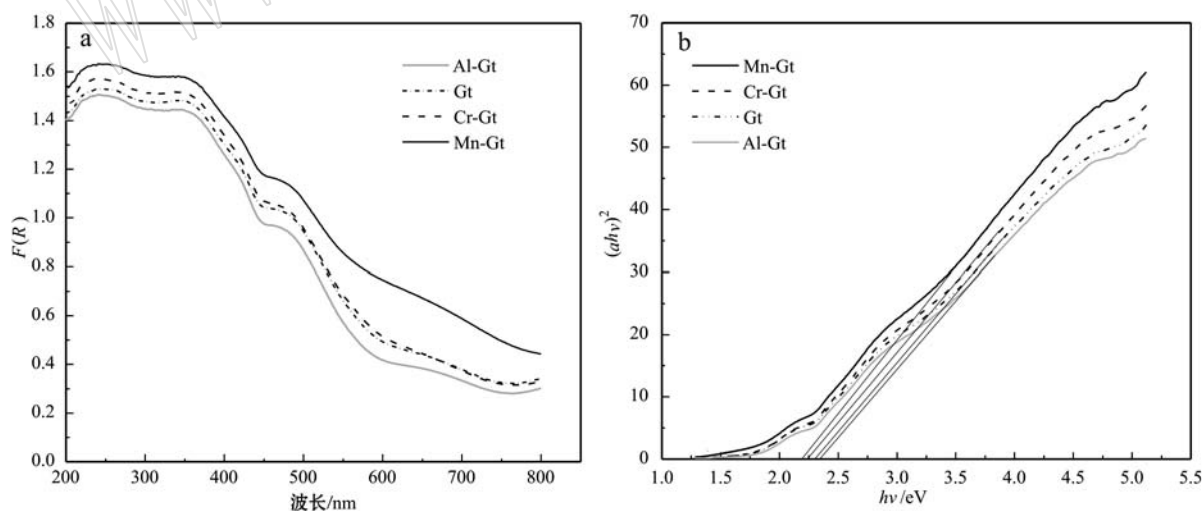


图 5 阳离子掺杂及纯相针铁矿的紫外-可见漫反射光谱图(a)和 $h\nu - (ah\nu)^2$ 拟合曲线图(b)

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflection spectra (a) and $h\nu - (ah\nu)^2$ fitting curves (b) of different samples

原邻硝基苯酚的速率,具体原因还需要进一步探究。

另一方面, Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 作为过渡金属离子以固溶体的形式加入至 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中,所形成的 $\alpha\text{-(Fe, Mn)OOH}$ 和 $\alpha\text{-(Fe, Cr)OOH}$ 具有较强的氧化能力,

所以发现当溶解态 Fe(II) 在掺杂针铁矿表面形成吸附态 Fe(II) 时还原活性与未掺杂者相比有所减弱。

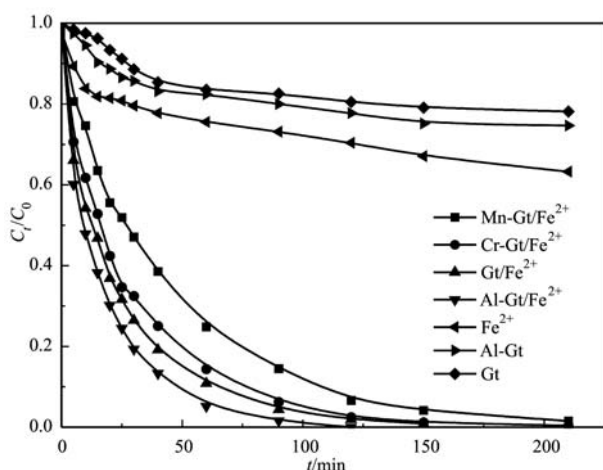


图6 Fe(II)/纯相以及阳离子掺杂针铁矿等不同复合系统对 2-NP 的还原转化作用

Fig. 6 2-NP reductive transformation by the complex systems of Fe(II)/pure or cations doped goethites

Mn²⁺、Cr³⁺在矿物体相中会吸电子而迟滞电子的迁移。因此, Mn²⁺、Cr³⁺掺杂针铁矿/Fe(II)系统较之纯相针铁矿/Fe(II)复合系统对 2-NP 的还原作用有所减弱。

此外, Fe²⁺、Al-Gt 及 Al-Gt/Fe²⁺ 这 3 个掺杂体系的实验结果对比表明, 当没有添加 Fe(II) 时, Al³⁺ 掺杂针铁矿对 2-NP 的去除主要是吸附去除, 且去除率很低, 在反应进行到 210 min 时仅达到 26% 去除率; 在仅有 Fe(II) 存在的反应体系中, 2-NP 的还原降解较为缓慢, 210 min 时降解率约为 40%, 而 Al³⁺ 掺杂针铁矿/Fe(II) 复合系统对 2-NP 的降解率在反应进行到 120 min 时就达到了 100% 的去除率。这是因为, Al³⁺ 掺杂针铁矿不断吸附络合水溶液中的 Fe(II), 表面形成结合铁还原系统, 使得 Fe(II) 物种中心的电子密度增大, 从而有效地增强了该系统的还原能力(Amonette *et al.*, 2000)。因此, Fe(II)/Al-Gt 界面复合系统对邻硝基苯酚的还原转化效果明显好于单独 Fe(II) 或单独 Al-Gt 存在下对 2-NP 的还原转化效果。

2.4 不同 2-NP 浓度对 2-NP 还原去除的影响

图 7 表示 FeSO₄ 初始浓度为 3 mmol/L、矿物投加量为 4 g/L、Fe(II)/Al-Gt 反应体系保持在 25℃ 时, 2-NP 浓度对 Fe(II)/Al-Gt 复合系统还原去除 2-NP 的影响。从图 7 可以看出, 在 2-NP 浓度依次增加的条件

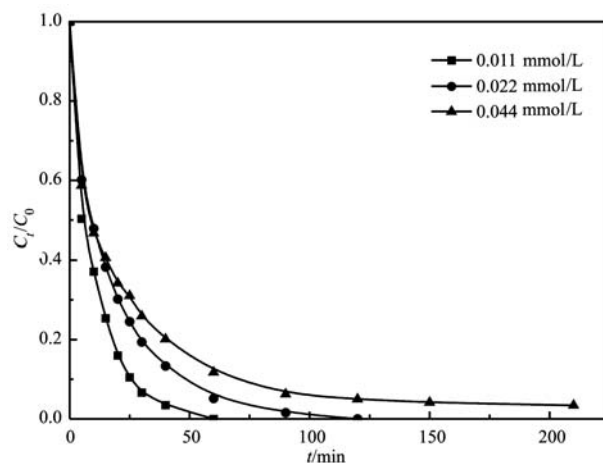


图7 溶液 2-NP 初始浓度对 Fe(II)/Al-Gt 系统还原降解邻硝基苯酚(2-NP)的影响

Fig. 7 Effect of initial concentrations of 2-NP on its reductive degradation by Fe(II)/Al-Gt

的反应体系对邻硝基苯酚的去除率均达到 100%, 而当 2-NP 初始浓度为 0.044 mmol/L 时该反应体系并未能将 2-NP 完全还原, 且在 2-NP 初始浓度为 0.011 mmol/L 的条件下, 2-NP 的去除速率相对最快。因此, 在所考察范围内, 2-NP 初始浓度与 2-NP 的还原速率成反比, 这是由于只有少量目标污染物时, Fe(II)/铁氧化物复合系统中活性位点的限制并不明显, 但当目标污染物浓度增大时, 活性位点的数量变得较为重要, 会成为污染物还原的限制因素(Klausen *et al.*, 1995)。

2.5 溶液 pH 值对邻硝基苯酚还原降解效果的影响

图 8 表示 2-NP 初始浓度为 0.022 mmol/L、矿物投加量为 4 g/L、FeSO₄ 初始浓度为 3 mmol/L、Fe(II)/Al-Gt 反应体系保持在 25℃ 时, 不同 pH 值条件下系统对邻硝基苯酚还原降解效果的影响。结果表明, 溶液 pH 值对 2-NP 还原降解效果有显著的影响。随着反应 pH 值的升高, 不仅还原速率加快, 而且还原去除率也显著提高。在 pH 值为 5.6 时, 反应相对缓慢, 且还原去除率 220 min 内仅达到 60%; 当反应 pH 值升高至 6.3 时, 2-NP 的还原转化明显加快, 在 15 min 内基本完成。究其原因, 随着 pH 值升高, Fe(II) 在铁氧化物上发生配位吸附或表面沉淀, 有助于增强矿物表面吸附结合态 Fe(II) 物种中的电子转移能力(赵丹等, 2015), 同时增加矿物表面的负电荷密度, 也相应增加活性吸附位点, 因而改善 Fe²⁺ 和 Fe(OH)⁺ 在矿物表面上的吸附结合, 从而促

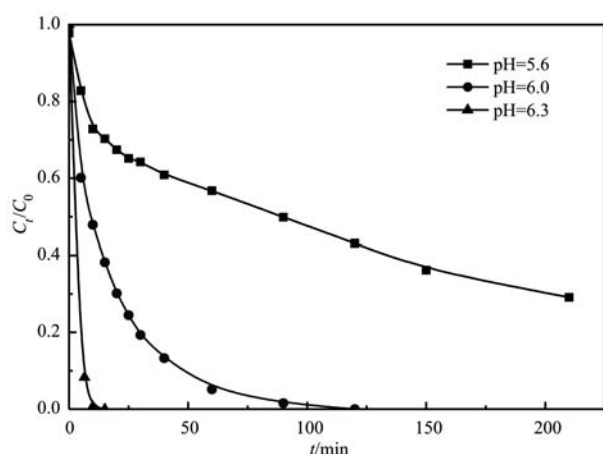


图 8 溶液初始 pH 值对 Fe(II)/Al-Gt 中邻硝基苯酚还原降解效果的影响

Fig. 8 Effect of initial pH value of 2-NP on its reductive degradation by Fe(II)/Al-Gt

进了 Fe^{2+} 的表面吸附 (Schultz and Grundl, 2000)。而该过程所形成的表面结合吸附态 Fe(II) 具有较高的还原活性, 能够有效地促进对 2-NP 的还原转化 (孙克文等, 2008), 于是在高 pH 值时 2-NP 还原降解速率明显提高。

2.6 讨论

Fe(II)/Al-Gt 复合系统对 2-NP 的去除过程, 经准一级动力学方程的拟合计算, 可用下式表示: $\ln(C_t/C_0) = -kt$, 式中 C_0 、 C_t (mmol/L) 分别表示邻硝基苯酚的反应初始和某时间 t 时浓度, k (min^{-1}) 为准一级动力学反应速率常数, t (min) 为反应时间。

图 9 表示反应条件为恒温 25°C , 2-NP 初始浓度为 0.022 mmol/L , pH=5.6、6.0 及 6.3, FeSO_4 浓度为 3.0 mmol/L 以及 Al^{3+} 掺杂针铁矿浓度为 4 g/L 时, 该还原反应体系中 2-NP 被吸附-还原去除动力学的拟合曲线。从图 9 可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 呈现良好的线性关系 ($R^2 > 0.98$), 获得上述 3 种 pH 值条件下反应表观速率常数为 $k_1 = 0.0431$, $k_2 = 0.0046$ 和 $k_3 = 0.5176$, 说明在不同溶液 pH 值条件下, Fe(II)/Al-Gt 复合系统对邻硝基苯酚还原符合准一级动力学方程。随着 pH 值的升高, Fe(II) 在铁氧化物上发生的配位吸附或表面沉淀有助于提高矿物表面吸附态 Fe(II) 的电子转移能力, 同时增加矿物表面的负电荷密度, 从而有效增加活性吸附位点, 并促进对 Fe^{2+} 的吸附, 而所形成的表面结合态 Fe(II) 具有较高的还原活性, 提高了对 2-NP 的还原能

力。因此, 反应表观速率常数随溶液 pH 值的升高而增大, 并且在一定的 pH 值范围内 Fe(II)/Al-Gt 复合系统对 2-NP 的还原过程符合准一级反应动力学方程。

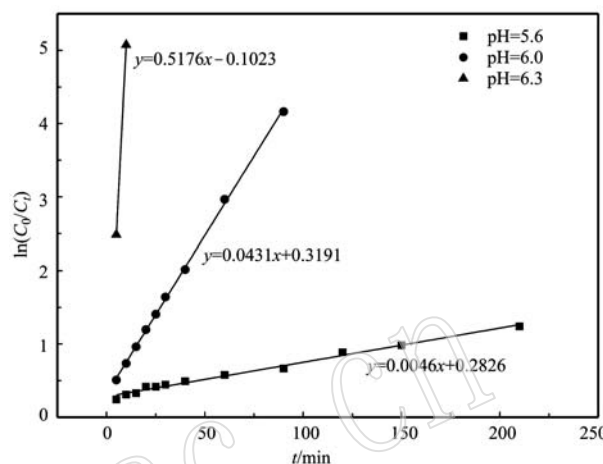


图 9 不同 pH 值条件下 Fe(II)/Al-Gt 体系对 2-NP 去除的准一级动力学曲线

Fig. 9 Pseudo first order kinetics curve of removal of 2-NP in Fe(II)/Al-Gt at different pH values

3 结论

(1) Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 掺杂针铁矿与纯相针铁矿相比, XRD 图谱中衍射峰的位置几乎没有偏移, 也没有出现明显新增的衍射峰; 从 TEM 图像可以看出, 合成纯相针铁矿及改性针铁矿均具有典型的针状晶体结构; 热重及差热曲线显示纯相针铁矿与掺杂者的失重幅度相同, 未出现新的矿物相; 掺杂针铁矿红外特征吸收峰位置也未改变, 说明 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 离子部分掺杂进入 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶格, 并未明显改变针铁矿的晶体结构。

(2) 纯相以及掺杂 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 针铁矿在有 Fe(II) 存在的复合系统中, 吸附态 Fe(II) 物种还原活性 $\text{Mn-Gt} < \text{Cr-Gt} < \text{Gt} < \text{Al-Gt}$, 因而在缺氧环境中 4 种复合系统对 2-NP 的还原去除作用依次增强, 这与 4 种材料的带隙能逐渐增大一致。因此, 可推测 4 个 Fe(II)/矿物还原复合系统中吸附态 Fe(II) 物种还原活性可能受到矿物材料带隙能大小等因素的影响。可能原因还有 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 掺杂中体相中电子的迟滞作用, 需要进一步查明 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 的价态

变化,加以确定。

(3) 在一定浓度范围内, Fe(Ⅱ)/Al-Gt 复合系统中形成的还原活性位点随着 2-NP 的浓度升高而成为对 2-NP 还原的限制因素,即可导致 2-NP 的初始浓度与去除速率成反比。

(4) 纯相以及 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 掺杂针铁矿与 Fe(Ⅱ) 所构成的不同复合系统对 2-NP 的还原转化过程符合准一级动力学方程,其速率常数(k)随着溶液 pH 值增大而升高。因此,溶液 pH 值仍是控制 Fe(Ⅱ) 还原活性的重要因素。

References

- Adler D and Feinlieb J. 1970. Electrical and optical properties of narrow-band materials[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2(8): 3 112~3 134.
- Amonette J E, Workman D J, Kennedy D W, *et al.* 2000. Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(Ⅱ) associated with goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(21): 4 606~4 613.
- Behrend C and Heesche-Wagner K. 1999. Formation of hydride meisenheimer complexes of picric acid(2, 4, 6-Trinitrophenol) and 2, 4-dinitrophenol during mineralization of picric acid by *Nocardioides* sp. Strain CB 22-2[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(4): 1 372~1 377.
- Cao Fuling, Ma Yan, Liu Hui, *et al.* 2009. Catalytic preparation and characterization of $\alpha\text{-Fe}(\text{Ga})\text{OOH}$ in solution[J]. *Acta Chimica Sinica*, 67(10): 1 057~1 062.
- Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* 2006. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. *Colloid Interface Sci.*, 297: 426~433.
- Gorski C A and Scherer M M. 2011. *Aquatic Redox Chemistry*[M]. Washington: American Chemical Society, 15: 315~343.
- Ding Zhenhua. 1998. The geochemical activities and bioavailability of particulate minerals[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 17(3): 263~268(in Chinese with English abstract).
- Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S, *et al.* 2004. Reactivity of Fe(Ⅱ)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 38(3): 799~807.
- Fredrickson J K and Gorby Y A. 1996. Environmental processes mediated by iron-reducing bacteria[J]. *Current Opinion Biotechnology*, 7(3): 287~294.
- 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.
- Klausen J, Trober S P, Haderlein S B, *et al.* 1995. Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(Ⅱ) in aqueous mineral suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 29: 2 936~2 404.
- Khursheed K and Gupta S K. 2003. Continuous biotransformation and Removal of nitrophenols under denitrifying conditions[J]. *Water Research*, 37: 2 953~2 959.
- Krehula S and Music S J. 2006. The influence of Cd-dopant on the properties of $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles precipitated in highly alkaline media[J]. *Alloys and Compounds*, 431: 56~64.
- Li Jun, Xie Li, Sheng Jie, *et al.* 2009. Reductive transformation of organic pollutants by surface-bound Fe(Ⅱ) systems: A review[J]. *Advance in Earth Science*, 24(1): 25~32(in Chinese with English abstract).
- Liu Xingyu, Wang Baojun, Jiang Chengying, *et al.* 2007. Simultaneous biodegradation of nitrogen-containing aromatic compounds in a sequencing batch bioreactor[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 19: 530~535.
- Luan Fubo, Xie Li, Li Jun, *et al.* 2013. Abiotic reduction of nitroaromatic compounds by Fe(Ⅱ) associated with iron oxides and humic acid[J]. *Chemosphere*, 91(7): 1 035~1 041.
- Melgoza R M and Buitron G. 2001. Degradation of p-nitrophenol in a batch biofilter under sequential anaerobic/aerobic environments[J]. *Water Science and Technology*, 44(4): 151~157.
- Mohapatra M, Sahoo S K, Mohanty C K, *et al.* 2005. Effect of Ce(Ⅳ) doping on formation of goethite and its transformation to hematite[J]. *Materials Chemical Physics*, 94(2/3): 417~422.
- Ren Lirong, Yan Lai, Wang Yi, *et al.* 2012. Influence of Mn-dopant on the structure and morphology of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28(6): 1 111~1 116(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.
- 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.

Singh et al. B, Sherman D M, Gilkes R G, et al. 2002. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Clay Minerals, 37: 639~649.

Syed M, Sadullah K, Muhammad I Z. 2000. Effect of Ni²⁺ ion doping on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite[J]. Water Research, 44(3): 918~926.

Spain J C. 1995. Biodegradation of nitroaromatic compounds[J]. Annual Review of Microbiology, 49: 523~555.

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]. Ecology and Environmental, 17(6): 2 177~2 182(in Chinese with English abstract).

Zhao Dan, Xiao Danling, He Guangping, et al. 2015. A study of the adsorptive and reductive decolorization of the azo dye orange-colored G in aqueous solution by the Fe(II)/goethite complex system[J].

Acta Petrologica et Mineralogica, 34(1): 97~102(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

丁振华. 1998. 微粒矿物的地球化学活性与生物活性[J]. 矿物岩石地球化学通报, 17(3): 263~268.

李俊, 谢丽, 盛杰, 等. 2009. Fe(II)/铁氧化物表面结合铁系统还原有机污染物的研究进展[J]. 地球科学进展, 24(1): 25~32.

任利荣, 燕来, 王毅, 等. 2012. Mn 离子掺杂对 α-FeOOH 结构和形貌的影响[J]. 无机化学学报, 28(6): 1 111~1 116.

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.

赵丹, 肖丹玲, 何广平, 等. 2015. Fe(II)/针铁矿复合系统对水中橙黄 G 的吸附-还原脱色研究[J]. 岩石矿物学杂志, 34(1): 97~102.

2015 年度部分地质学类期刊主要计量指标一览表

序号	刊名	影响因子	总被引频次	他引率	序号	刊名	影响因子	总被引频次	他引率
1	岩石学报	1.808	8787	0.80	16	高校地质学报	0.743	1460	0.97
2	地学前缘	1.778	4575	0.91	17	地球化学	0.730	1918	0.97
3	地球科学进展	1.735	3539	0.91	18	岩石矿物学杂志	0.721	1263	0.93
4	中国科学 地球科学	1.561	4584	0.95	19	地质科技情报	0.715	1503	0.80
5	地球学报	1.561	1973	0.90	20	地层学杂志	0.633	750	0.84
6	地质学报	1.357	4553	0.91	21	地球与环境	0.625	915	0.90
7	矿床地质	1.354	2811	0.80	22	矿物岩石地球化学通报	0.625	881	0.92
8	沉积学报	1.230	3151	0.91	23	地质科学	0.572	1540	0.93
9	地质论评	1.211	2691	0.92	24	矿物岩石	0.567	964	0.91
10	大地构造与成矿学	1.107	1348	0.83	25	新疆地质	0.563	994	0.89
11	地球科学	0.946	2617	0.88	26	矿物学报	0.459	968	0.90
12	现代地质	0.900	2049	0.85	27	地质力学学报	0.344	453	0.93
13	地质通报	0.882	3754	0.90	28	地质找矿论丛	0.314	423	0.95
14	岩矿测试	0.856	1240	0.81	29	矿产勘查	0.309	378	0.89
15	吉林大学学报地球科学版	0.820	2188	0.88	30	地质与资源	0.201	382	0.88

本表数据引自《2016 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》(中国科学技术信息研究所编)。