

Research on Removal of Nickel (II) Ions and Trichloroethylene from Aqueous Solution by Coated Nano Zero-Valent Iron

Xiaoxia Zhang¹, Yue Cheng^{2*}, Wenjing Fan²

¹Shunde Area Foshan Lehua Ceramic Sanitary Ware Co. Ltd., Foshan Guangdong

²Materials Science and Engineering of Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi

Email: *cy_jci@163.com

Received: Jun. 16th, 2017; accepted: Jul. 9th, 2017; published: Jul. 12th, 2017

Abstract

Coated nano zero-valent iron removal of Nickel (II) ions and trichloroethylene (TCE) results showed that: The removal of nickel ions and TCE was better with higher dosage of nano zero-valent iron and lower initial concentration. Capacity of four kinds of zero-valent iron material handling wastewater was: NZVI < Agar-NZVI < CMC-NZVI < Starch-NZVI; effect of wrapped agent act on pollutants could be ignored. When Nickel (II) and TCE concentrations were 5 mg/L in the mixed wastewater, amount of Starch-NZVI was 1.5 g/L; temperature was 30°C; reaction time was 2.5 h; Nickel (II)⁺ and TCE had best treatment effect, with Nickel (II) removal rate 99.38%, TCE degradation rate 49.36%.

Keywords

Coated Nano Zero-Valent Iron, Nickel (II), Trichloroethylene (TCE), Removal Rate, Degradation Rate

包覆型纳米零价铁去除水中镍(II)离子和三氯乙烯的研究

张小霞¹, 成岳^{2*}, 樊文井²

¹佛山市顺德区乐华陶瓷洁具有限公司, 广东 佛山

²景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

Email: *cy_jci@163.com

*通讯作者。

收稿日期：2017年6月16日；录用日期：2017年7月9日；发布日期：2017年7月12日

摘要

包覆型纳米零价铁去除镍(II)离子和三氯乙烯(TCE)的结果表明： Ni^{2+} 和TCE的去除率均随着包覆型纳米零价铁的投加量增加而升高，随着溶液初始浓度的增加而降低。四种零价铁材料处理混合废水的能力依次为： $\text{NZVI} < \text{Agar-NZVI} < \text{CMC-NZVI} < \text{Starch-NZVI}$ ，包裹剂Agar、CMC、Starch对目标污染物的作用可以忽略。在混合废水中 Ni^{2+} 和TCE浓度都为5 mg/L，包覆型纳米零价铁的加入量为1.5 g/L，温度为30℃，反应时间为2.5 h，Starch-NZVI对 Ni^{2+} 和TCE的处理效果最好，其中 Ni^{2+} 的去除率为99.38%，TCE的脱氯率为49.36%。

关键词

包裹型纳米零价铁，镍离子(II)，三氯乙烯，去除率，脱氯率

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在一些工业废水和生活污水中，重金属离子和含氯有机物常可能同时存在。重金属离子的存在可能会对含氯有机物的降解产生阻碍作用，而在含氯有机物存在的情况下对重金属离子的去除也可能会受到不同程度的抑制[1]。目前，处理复合型污染废水大多采用吸附法和微生物法。吸附法只是将污染物从一个地方转移达到另外的地方，并不能彻底地去除污染物；微生物法又存在反应周期长、技术不成熟等缺点[2]。所以，需要寻找一种有效处理复合废水的技术。

纳米零价铁(NZVI)作为一种新型的环境修复材料，由于具有比表面积大、还原性强、活性高等特点，在各种卤化烃、多氯联苯、五氯苯酚、农药、染料、重金属离子、杀虫剂以及硝酸、高氯酸的盐类等环境污染修复中应用非常广泛。纳米铁材料常用于降解单一污染物，对水体中复合污染物的降解研究几乎未见报道[3]。

2. 试验

2.1. 主要试剂和仪器

硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, A.R)，氯化钠(NaCl , A.R)，氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，柠檬酸铵，硝酸银(AgNO_3 , A.R)均为国药集团化学试剂有限公司；三氯乙烯(C_2HCl_3 , A.R, 天津市恒兴有限公司)；硝酸，氢氧化钠 NaOH ，碘 I_2 ，乙二胺四乙酸二钠($\text{CH}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A.R)，均为上海久亿化学试剂有限公司)；丁二酮肟($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NOH})$ (南京化学试剂有限公司)，去离子水(实验室自制)。

仪器：pHS-25 型 pH/电导计(上海仪电科学仪器股份有限公司)；SHA-B 型恒温振荡器(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司)；WFZ800-D3B 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司)；AKDL-II-16 型纯水器(台湾艾柯，成都康宁实验专用纯水设备厂)。

2.2. Ni^{2+} -TCE 的去除试验分析与测定

Ni^{2+} -TCE 的去除在 250 mL 的具塞磨口锥形瓶中进行，将 100 mL 不同初始浓度的 Ni^{2+} -TCE 溶液加

入锥形瓶中, 调节 pH 值, 加入不同质量的包覆型纳米零价铁[4], 常温、常压下, 将锥形瓶放入震荡器反应。根据设定时间取样, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 取滤液于分光光度计上分析测定。镍离子的浓度采用丁二酮肟分光光度法测定(GB/T15555.10-1995)。以测定的标准溶液的吸光度扣除空白(零浓度)后的吸光度, 与对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线, $y = 0.1065x - 0.0059$, 其中 y 为吸光度, x 为溶液中 Ni^{2+} 的浓度, $R^2 = 0.9981$, 于 530 nm 处进行分光光度测定, 按下式计算镍离子的去除率:

$$\text{去除率}(\%) = [C_0 - C]/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 —初始废水中镍离子的浓度, mg/L; C —处理后镍离子的浓度, mg/L。

采用氯化银比浊度分光光度法测定水样中氯离子, 实验测得氯离子标准曲线 $A = 0.0177 + 2.0233C$ (A —吸光度, C —浓度, mg/L) $R^2: 0.9931$, 于 450 nm 处进行分光光度测定, 按下式计算 TCE 的脱氯率:

$$\text{脱氯率}(\%) = C_t/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_0 、 C_t 分别是 $t = 0$ 和 $t = t$ 时刻溶液中含氯离子的浓度, mg/L。

3. 分析与讨论

3.1. 包裹剂和包覆型纳米零价铁对水中 Ni^{2+} -TCE 的去除效果

配制含 Ni^{2+} 浓度和 TCE 浓度都为 10 mg/L 的溶液 100 mL, 分别加入 1.5 g/L Agar、CMC、Starch, 调节水浴振荡器温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 放入其中振荡。取反应后经滤膜过滤的溶液于比色管中, 加入药剂, 用分光光度计测定溶液的吸光度, 结果如图 1 所示。其中, Starch 对水中 Ni^{2+} 和 TCE 的去除率最高, Agar 的去除率最低。三种包裹剂对污染物的去除率均不高, 几乎可以忽略。

3.2. 投加量对 Ni^{2+} -TCE 去除率的影响

配制 Ni^{2+} 和 TCE 浓度都为 10 mg/L 的溶液 100 mL, 分别加入 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g/L NZVI、Agar-NZVI、CMC-NZVI、Starch-NZVI, 调节恒温水浴振荡器的温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 放入其中振荡 2.5 h。取反应后经滤膜过滤的溶液于比色管中, 加入药剂, 用分光光度计测定溶液的吸光度。

投加量对 Ni^{2+} 去除率影响如图 2 可知: 在初始浓度, pH 相同的条件下, 投加量越多, 去除效率就越高。投加量为 0.5 g/L 时, NZVI 对 Ni^{2+} 的去除率最低为 91.35%, Starch-NZVI 对 Ni^{2+} 的去除率最高为 95.88%, Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 Ni^{2+} 的去除率介于两者之间。投加量为 2.5 g/L 时, NZVI 对 Ni^{2+} 的去除率最低为 95.22%, Starch-NZVI 对 Ni^{2+} 的去除率最高为 99.26%, Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 Ni^{2+} 的去除率介于两者之间。在试验研究范围内, Ni^{2+} 的去除率均较高。

投加量对 TCE 去除的影响如图 2 可知: 在初始浓度, pH 相同的条件下投加量越多去除效率就越高。投加量为 0.5 g/L 时, NZVI 对 TCE 的去除率最低为 20.24%, Starch-NZVI 对 TCE 的去除率最高为 28.57%, Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 TCE 的去除率介于两者之间。投加量为 2.5 g/L 时, NZVI 对 TCE 的去除率最高为 28.37%, Starch-NZVI 对 TCE 的去除率最高为 46.95%, Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 TCE 的去除率介于两者之间。在试验研究范围内, TCE 的去除率均较低, 可能是因为包覆型纳米零价铁对 TCE 的降解需要的时间较长或者是包覆型纳米零价铁优先和重金属离子 Ni^{2+} 反应所致。

3.3. 初始浓度对 Ni^{2+} -TCE 去除率的影响

分别配制 Ni^{2+} 、TCE 浓度都为 5, 10, 15, 20, 25 mg/L 的溶液 100 mL, 加入 1.5 g/L NZVI、Agar-NZVI、CMC-NZVI、Starch-NZVI, 调节恒温水浴振荡器的温度为 30 $^{\circ}\text{C}$, 放入其中振荡 2.5 h。取反应后经滤膜

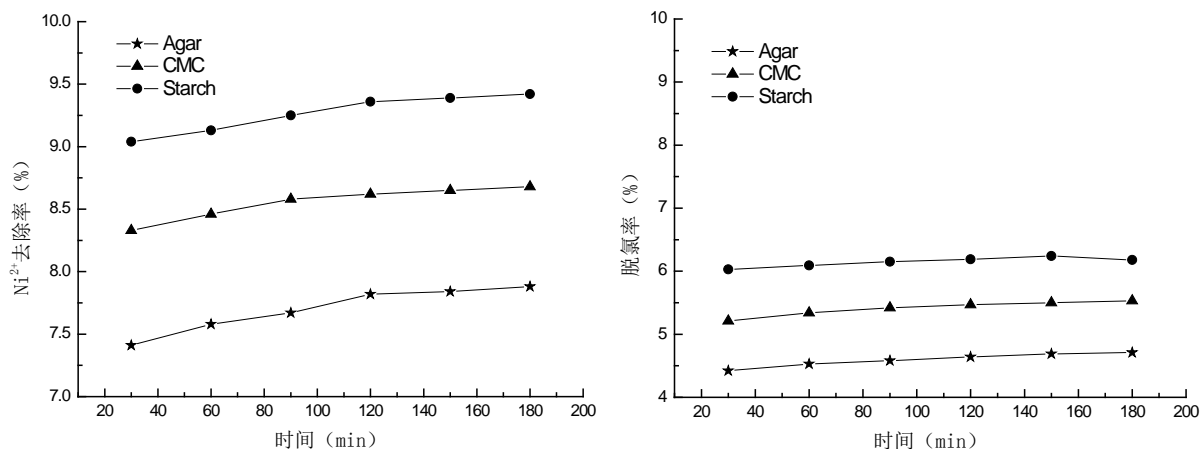


Figure 1. Effect of different types of wrapping agent on the removal percentage of Ni²⁺ and dechlorination rate of TCE
图 1. 不同包裹剂对 Ni²⁺ 去除率和 TCE 脱氯率的影响

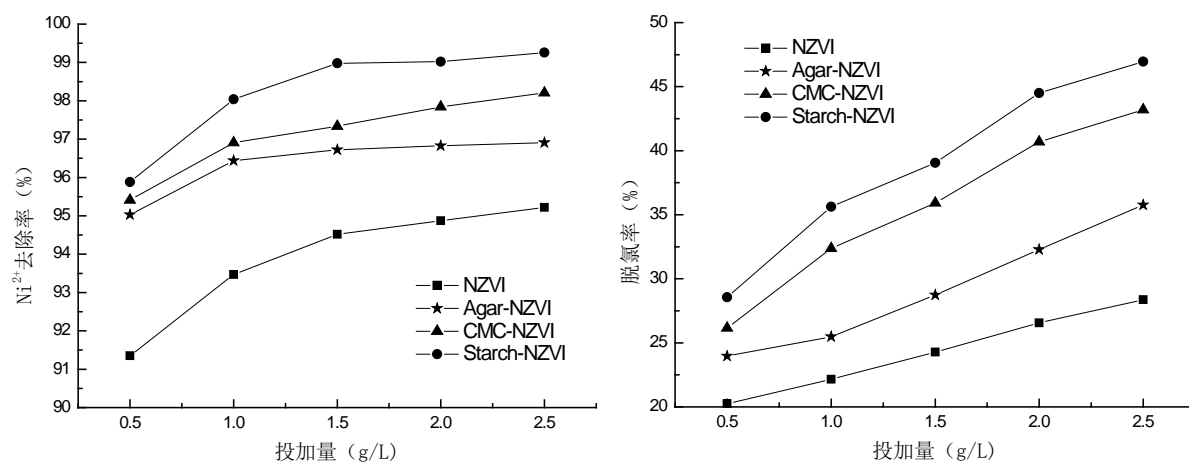


Figure 2. Influence of dosage on removing Ni²⁺ and dechlorination rate of TCE
图 2. 投加量对 Ni²⁺ 去除率和 TCE 脱氯率的影响

过滤的溶液于比色管中，加入药剂，用分光光度计测定溶液的吸光度。

初始浓度对 Ni²⁺ 去除率的影响如图 3。从图中可知：在投加量、pH 等条件相同时，初始浓度越低，去除效率越高。初始浓度为 5 mg/L 时，NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最低为 95.18%，Starch-NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最高为 99.38%，Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率介于两者之间。初始浓度为 25 mg/L 时，NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最低为 91.27%，Starch-NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最高为 96.9%，Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率介于两者之间。

初始浓度对 TCE 降解的影响如图 3。从图中可知：在投加量、pH 等条件相同时，初始浓度越低，去除效率越高。初始浓度为 5 mg/L 时，NZVI 对 TCE 的降解率最低为 38.86%，Starch-NZVI 对 TCE 的降解率最高为 49.36%，Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 TCE 的去除率介于两者之间。初始浓度为 25 mg/L 时，NZVI 对 TCE 的降解率最低为 26.74%，Starch-NZVI 对 TCE 的降解率最高为 35.01%，Agar-NZVI、CMC-NZVI 对 TCE 的去除率介于两者之间。

3.4. pH 对 Ni²⁺-TCE 去除率的影响

配制 Ni²⁺ 和 TCE 浓度都为 10 mg/L 的溶液 100 mL，调节 pH 分别为 3, 5, 7, 9, 11，加入 1.5 g/L NZVI、

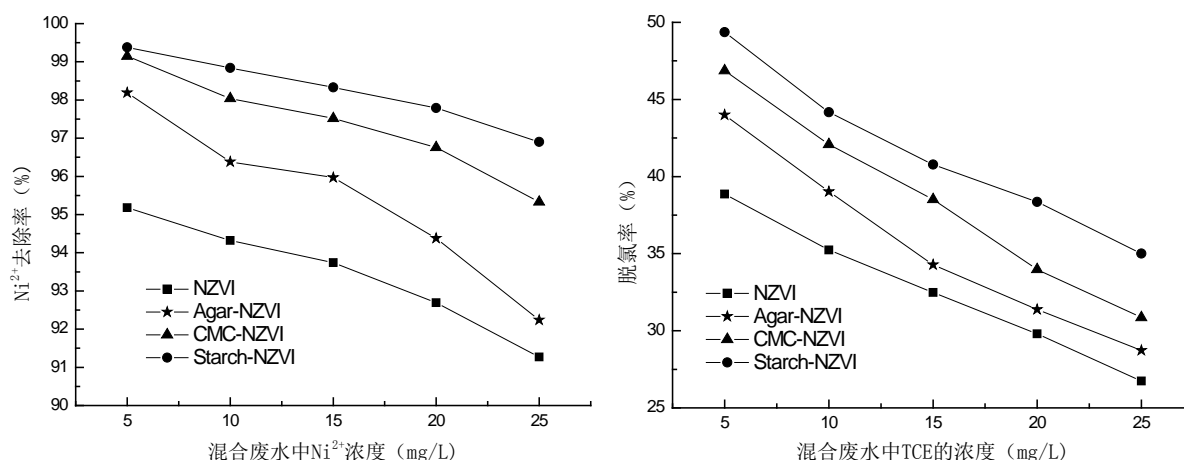


Figure 3. The influence of initial concentration on removing of Ni²⁺ and dechlorination rate of TCE

图 3. 初始浓度对 Ni²⁺ 去除率和 TCE 脱氯率的影响

Agar-NZVI、CMC-NZVI、Starch-NZVI，调节恒温水浴振荡器的温度为 30℃，放入其中反应 2.5 h。取反应后过滤的滤液于比色管中，加入药剂，测定吸光度。

pH 对 Ni²⁺ 去除率的影响如图 4。从图中可知：在投加量、初始浓度相同的条件下，pH 值为 5 时，对 Ni²⁺ 去除效果最好，NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最低为 94.87%，Starch-NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最高为 99.26%，Agar-NZVI 和 CMC-NZVI 对 Ni²⁺ 的最高去除率在两者之间。pH 值为 11 时，对 Ni²⁺ 去除效果最差，NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最低为 90.38%，Starch-NZVI 对 Ni²⁺ 的去除率最高为 93.01%，Agar-NZVI 和 CMC-NZVI 对 Ni²⁺ 的最低去除率在两者之间。

pH 对 TCE 降解的影响如图 4。从图中可知：在投加量、初始浓度相同的条件下，pH 值为 5 时，对 TCE 的降解效果最好，NZVI 对 TCE 的脱氯率最低为 31.75%，Starch-NZVI 对 TCE 的脱氯率最高为 47.39%，Agar-NZVI 和 CMC-NZVI 对 TCE 的最高脱氯率在两者之间。pH 值为 11 时，对 TCE 的降解效果最差，NZVI 对 TCE 的脱氯率最低为 22.79%，Starch-NZVI 对 TCE 的去除率最高为 30.08%，Agar-NZVI 和 CMC-NZVI 对 TCE 的最低脱氯率在两者之间。

对实际混合废水 Ni²⁺ 和 TCE 浓度都为 5~10 mg/L，包覆型纳米零价铁的加入量为 1.5~2.0 g/L，室温下，反应 2~2.5 h 时，Starch-NZVI 对 Ni²⁺ 和 TCE 去除率分别为 98.25%，TCE 的脱氯率为 68.25%。

3.5. 反应后产物的 SEM 和 EDS 分析

将反应后的固体物质烘干后进行表征，图 5 显示的是完全反应后产物的 SEM 图。反应后颗粒呈现堆积状态，聚集在一起，同时也能观察到表面的氧化物。纳米铁还原去除 TCE 的反应主要发生在前期，但是铁的氧化物和氢氧化物形成的絮凝物质对 TCE 也有一定的吸附效果，所以看到的反应后的纳米铁颗粒表面不仅存在铁的(氢)氧化物，也有部分的污染物。纳米铁颗粒还原去除 TCE 之后，Fe⁰ 本身被氧化成铁的氧化物，而不再以单质铁的形式存在。同时，由于反应溶液中氧的存在，单质铁被氧化成铁的氧化物、氢氧化物和碳酸盐类物质，并覆盖在铁颗粒的表面，阻止了反应的继续进行[5] [6]。

图 6 为反应后产物的能谱分析(EDS)，主要含有 C、O、Fe 三种元素，其表面主要物质为 Fe 以及少量的铁氧化物和氢氧化物。表 1 为反应产物的元素分析表，氧元素和铁元素的重量百分比大，分别为 43.24%、41.06%，表明反应后主要物质为铁的氧化物；由于包覆型纳米零价铁在与 TCE 的反应时小部分可能会被氧化，使得样品中氧元素的百分比含量增大。其中，纳米零价铁表面的 C 元素一方面来自于纳米零价铁与 TCE 接触降解过程，另一方面来自于与水中 CO₂ 的接触结合[7]。

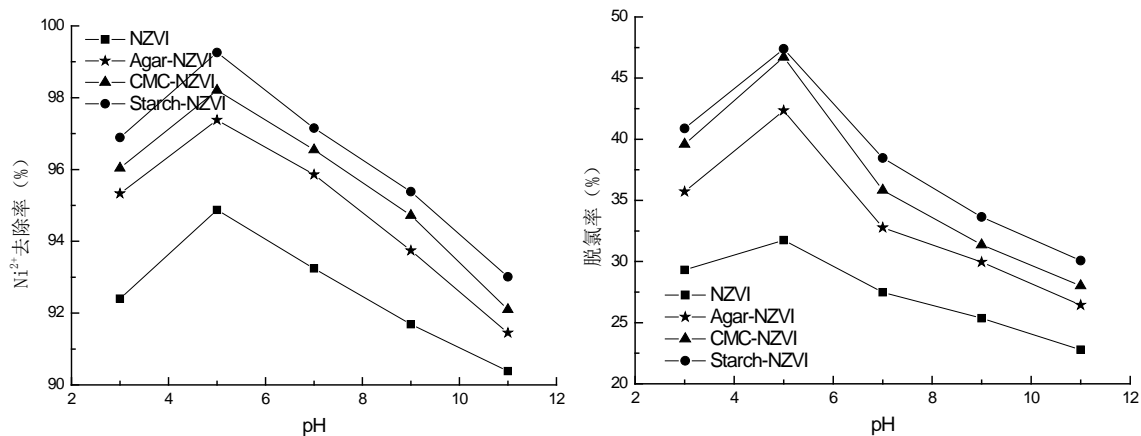


Figure 4. Influence of pH on removing of Ni²⁺ and dechlorination rate of TCE
图 4. pH 对 Ni²⁺ 去除率和 TCE 脱氯率的影响

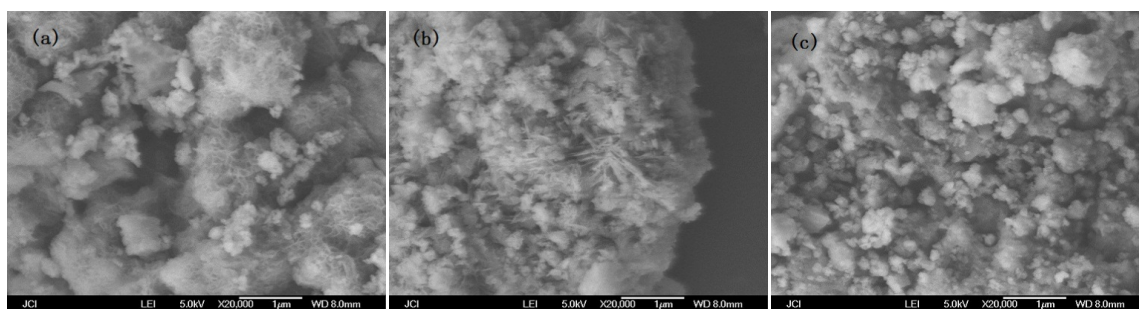


Figure 5. SEM image after reaction (a) CMC-nZVI; (b) agar-nZVI; (c) starch-nZVI
图 5. 反应后产物的 SEM 图 (a) CMC-nZVI; (b) agar-nZVI; (c) starch-nZVI

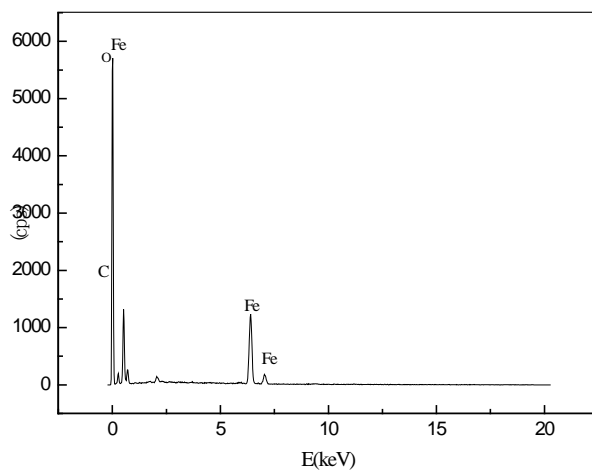


Figure 6. EDS image after reaction production
图 6. 反应后产物的 EDS 图

Table 1. Element analysis of the sample after reaction
表 1. 反应后产物的元素分析表

元素	C	Fe	O
量百分数/%	12.88	41.06	43.24
原子百分数/%	22.88	15.69	60.59

3.6. 包覆型纳米零价铁去除 TCE 的反应机理

包覆型纳米零价铁同时去除水中 Ni^{2+} 和 TCE 的机理分为两个途径：吸附和还原。由于包覆型纳米零价铁具有较大的比表面积，镍离子和三氯乙烯容易吸附在包覆型纳米零价铁表面；其次，纳米铁被水腐蚀，发生还原反应将 Ni^{2+} 还原成 Ni^0 ，进而发生催化脱氯降解 TCE。

镍的存在加速了铁的腐蚀，能提供更多的电子，从而加快还原反应的进行。纳米零价铁材料对水中三氯甲烷、三氯乙烯等氯代有机物的还原脱氯研究表明，在脱氯还原反应涉及的氢转移过程中，Ni 可作为加氢催化剂，将铁腐蚀产生的氢气吸附到表面，并将分子态的氢转化为原子态的氢，而原子态氢作为较强的还原剂，可与 TCE 反应，取代氯原子生成乙烷[8]。此外，Ni 作为过渡金属具有空轨道，能够与氯元素的 p 电子对形成络合物，降低脱氯反应的活化能，使得反应更容易进行[9]。

零价铁与它在溶液中的二价铁离子($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$)的标准电极电位为 0.440 V，比大多数卤代烃获得电子还原脱卤的反应电位要低，表明零价铁是一种很强的还原剂，氯代烃(RCl)可以被零价铁还原[10]。



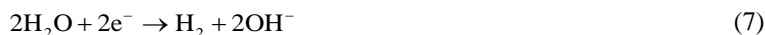
反应式(3)表示即使没有强氧化剂的存在，在水溶液中零价铁也会自发地被腐蚀。按照上述两个反应的氧化还原电位，从热力学上讲，下面的反应比较容易发生。



此反应可以看作氯代烃为氧化剂对零价铁的氧化或者零价铁为还原剂对氯代烃的还原。当有溶解氧存在时零价铁的腐蚀反应如式(6)。



(6)式产生的 Fe^{2+} 可以进一步生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。同时，在水环境中，水本身也可以作为氧化剂。



在无氧条件下，零价铁的腐蚀按照反应式(8)进行。明显地，按照反应式(6)和(8)，体系的 pH 都会有所上升。当然，在有氧条件下，腐蚀会更快，pH 上升也较大。pH 值的升高容易生成氢氧化铁和氢氧化亚铁的沉淀，这种沉淀会在介质表面形成一层膜阻碍反应进一步发生。

大分子物质 Agar、CMC 和 Starch 包覆在 NZVI 表面后，能在一定程度上阻止金属颗粒的团聚。在反应过程中，包覆型纳米零价铁颗粒均匀的分散在 TCE 废水中，暴露出来的零价铁与 TCE 发生反应，而包裹剂能溶于水，可有效地生物降解。

4. 结论

1) 纳米零价铁材料能同时去除水中的重金属离子 Ni^{2+} 和有机污染物 TCE。四种材料对复合污染物的处理效果依次为：NZVI < Agar-NZVI < CMC-NZVI < Starch-NZVI，说明包覆型纳米零价铁的还原性在纳米零价铁的基础上得到了较大的提高。

2) 包覆型纳米零价铁去除复合废水的主要影响因素有：初始 pH 值、样品的投加量和初始浓度。实验结果表明，较小的 pH 值、较低的初始 TCE 浓度和较高的样品的投加量对污染物的去除效果稍好。在混合废水中 Ni^{2+} 和 TCE 浓度都为 5 mg/L，Starch-NZVI 的加入量为 1.5 g/L，温度为 30℃，反应时间为 2.5 h，对 Ni^{2+} -TCE 的处理效果最好，其中 Ni^{2+} 的去除率为 99.38%，TCE 的降解率为 49.36%。

3) 在试验范围内, 纳米零价铁对混合废水中重金属 Ni^{2+} 的处理效果均比较好, 对 TCE 的处理效果均不太理想, 可能是因为包覆型纳米零价铁对 TCE 的降解需要的时间较长或者是包覆型纳米零价铁优先和重金属 Ni^{2+} 反应导致包覆型纳米零价铁不足。

基金项目

国家自然科学基金项目(56218018)。

参考文献 (References)

- [1] Lin, Y.H., Hsu, C.H., Wu, C.L., *et al.* (2009) Simultaneous Sorption of Lead and Chlorobenzene by Organobentonite. *Chemosphere*, **49**, 1309-1315.
- [2] Oyanedel-Craver, V.A., Fuller, M. and Smith, J.A. (2007) Simultaneous Sorption of Benzene and Heavy Metals onto Two Organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, **309**, 485-492.
- [3] Wang, Q.P., Kuang, Y., Jin, X.Y., *et al.* (2014) Simultaneous Removal of Cu(II) and Chlorobenzene from Aqueous Solution by CA-Ni/Fe Nanoparticles. *Acta Scientiarum Circumstantiac*, **34**, 1228-1235.
- [4] Jiao, C., Cheng, Y. and Fan, W.J. (2015) Synthesis of Agar Stabilized Nanoscale Zero-Valent Iron Particles and Removal Study of Hexavalent Chromium. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **5**, 1603-1612. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0524-0>
- [5] 董婷婷. CMC 稳定化纳米 Pd-Fe 还原去除对硝基氯苯研究[M]. 广东: 华南理工大学, 2011.
- [6] 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 94-103.
- [7] 任蓉. 包覆型纳米零价铁/厌氧体系在脱氯过程中其表面形态变化研究[M]. 广东: 华南理工大学, 2013.
- [8] Ge, S.H., Wu, Z.J., Zhang, M.H., *et al.* (2006) Sulfolene Hydrogenation over an Amorphous Ni-B Alloy Catalyst on MgO. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**, 2229-2234. <https://doi.org/10.1021/ie0512542>
- [9] Han, Y., Li, W., Zhang, M.H., *et al.* (2008) Catalytic Dechlorination of Monochlorobenzene with a New Type of Nanoscale Ni(B)/Fe(B) Bimetallic Catalytic Reductant. *Chemosphere*, **72**, 53-58.
- [10] Han, Z.T. and Lv, X.L. (2013) New Progress of Nano-Zero-Valent Iron Groundwater Remediation Technology. *Hydrogeology and Engineering Geology*, **40**, 41-47.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org