

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019081301

智伟迪, 涂耀仁, 段艳平, 等. 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁去除水体新兴污染物双氯芬酸[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1225-1234.

ZHI Weidi, TU Yaojen, DUAN Yanping, et al. Organic modified montmorillonite with loaded nano zero-valent iron for removing emerging pollutant diclofenac[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1225-1234.

有机改性蒙脱石负载纳米零价铁去除 水体新兴污染物双氯芬酸*

智伟迪¹ 涂耀仁^{1,2**} 段艳平^{1,2} 唐钰¹ 刘靳¹ 张浩¹

(1. 上海师范大学环境与地理科学学院, 上海, 200234; 2. 上海师范大学城市发展研究院, 上海, 200234)

摘要 双氯芬酸(DFC)作为一种典型的新兴污染物,进入环境中难以被生物降解和转化,给人类健康造成潜在危害.本研究采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)改性的蒙脱石(Mt)负载自制的纳米零价铁(nZVI),得到有机改性蒙脱石负载纳米零价铁(H-Mt+nZVI)复合材料,用于去除水中的DFC.利用X射线衍射仪(XRD)、比表面积分析仪(BET)对复合材料进行了表征.结果表明,在XRD图谱中 $2\theta = 44.6^\circ$ 附近出现了对应于 Fe^0 的衍射峰,证明nZVI被成功负载于Mt上;在0.5 CEC、1 CEC、2 CEC改性的Mt比表面积由 $49.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 20.86 、 21.27 、 $26.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且Mt的孔径由 8.01 nm 增大到 10.93 、 11.60 、 12.40 nm ,主要由于nZVI负载到Mt表面或层间,扩充了部分吸附孔洞.同时,采用批次吸附实验比较了Mt、nZVI和H-Mt+nZVI复合材料对DFC的去除效果,研究表明,Mt和nZVI对DFC的去除率均低于20%,复合材料对DFC的去除率明显增大,可达90%以上.复合材料对DFC的吸附等温曲线符合Langmuir和Freundlich等温模型,吸附动力学更满足准一级动力学模型.在采用1倍阳离子交换量改性蒙脱石负载纳米零价铁(1 CEC Mt+nZVI)吸附DFC时,饱和吸附量可达 $1922.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,吸附平衡时间为30 min.说明H-Mt+nZVI复合材料可应用于水体新兴污染物DFC的快速去除.

关键词 改性蒙脱石, 表面活性剂, 纳米零价铁, 新兴污染物, 双氯芬酸.

Organic modified montmorillonite with loaded nano zero-valent iron for removing emerging pollutant diclofenac

ZHI Weidi¹ TU Yaojen^{1,2**} DUAN Yanping^{1,2} TANG Yu¹
LIU Jin¹ ZHANG Hao¹

(1. College of Geography and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai, 200234, China;

2. Institute of Urban Study, Shanghai Normal University, Shanghai, 200234, China)

Abstract: As a typical emerging pollutant, diclofenac (DFC) is difficult to be biodegraded and transformed into the environment, posing a potential hazard to human health. In this study, the nano-zero-valent iron (nZVI) was loaded with montmorillonite (Mt) modified with cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (HDTMAB) to obtain organic modified montmorillonite loaded

2019年8月13日收稿(Received: August 13, 2019).

* 科技部国家重点研发计划(2016YFC0502706), 国家社科基金重大项目(17ZDA058), 上海市自然科学基金(17ZR1420700)和国家自然科学基金(41601514, 41730642)资助.

Supported by Ministry of Science and Technology National Key Research and Development Program (2016YFC0502706), National Major Program Social Science Fund of China (17ZDA058), Shanghai Natural Science Foundation (17ZR1420700) and National Natural Science Foundation of China (41601514, 41730642).

** 通讯联系人, Tel: 13661920584, E-mail: yjtu@shnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13661920584, E-mail: yjtu@shnu.edu.cn

nano-zero. A valence iron (H-Mt + nZVI) composite is used to remove DFC from water. The composites were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and specific surface area analyzer (BET). The results showed that a diffraction peak corresponding to Fe^0 appears in the XRD pattern near $2\theta = 44.6^\circ$, which proved that nZVI was successfully loaded on Mt. The Mt specific surface area modified at 0.5 CEC, 1 CEC, 2 CEC decreased from $49.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to 20.86, 21.27, 26.06 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and the pore diameter increased from 8.01 nm to 10.93, 11.60, 12.40 nm, because the loading of nZVI onto the surface or interlayer of Mt, occupied part of the adsorption pores of Mt. At the same time, the removal effects of Mt, nZVI and H-Mt + nZVI composites on DFC were compared by batch adsorption experiments. Evidently, the removal rates of DFC adsorbed by Mt and nZVI were less than 20%, and the removal rate of DFC adsorbed by composites increased to 90%. The adsorption isotherm curve of the composite material to DFC accords with the Langmuir and Freundlich isotherm models, and the pseudo first order model satisfies the adsorption kinetics better. When DFC was adsorbed by montmorillonite-loaded nano-zero-valent iron (1 CEC Mt+nZVI) with 1 cation exchange capacity, the saturated adsorption capacity was up to 1922.78 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the adsorption equilibrium time was 30 min. It showed that H-Mt+nZVI composite could rapidly and effectively remove the emerging pollutants DFC in water.

Keywords: modified montmorillonite, surfactant, nano zero-valent iron, emerging pollutants, diclofenac.

近些年来,相较于重金属、氯代有机物等“传统”型污染物,药物和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)这类“新兴”污染物引起的生态风险受到越来越多的关注^[1-2].PPCPs 由于个人和畜牧业大量而频繁地使用,且难以被生物降解和被污水处理厂完全去除,导致其在环境中存在伪持续性现象^[3-4].PPCPs 中的药物包括人类用药和畜类用药,常见的包括非甾体抗炎药、抗生素、降压药和抗抑郁药等,其中非甾体抗炎药双氯芬酸(diclofenac, DFC)作为典型的 PPCPs,是一种衍生于苯乙酸类的非甾体消炎镇痛药,具有亲脂性和生物难降解性,并可能产生抗药性病原体,对人体健康产生危害^[5-6].目前,DFC 在医药行业中广泛应用,全球每年消耗量是 940 t^[7].DFC 已广泛出现在污水处理厂出水及河水、湖水等环境水体中,引起了国内外的关注.

铁元素广泛存在于自然界,具有不同形态、价态和功能,廉价易得,充分利用铁的不同形态与功能,进行污染物的治理与修复,具有重要意义.研究表明,纳米零价铁(nZVI)化学性质活泼,电负性很大,电极电位 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$,具有较强的还原能力,可将金属活性顺序表中排于其后的金属置换出来并沉积在铁表面,还可以将有机物还原降解成中间产物或无机物^[8].虽然 nZVI 在去除水体污染物方面有着广泛的应用前景,但 nZVI 易团聚,难以回收易造成二次污染,并且容易和空气及水中的溶解氧反应,从而降低了 nZVI 的迁移能力及反应活性,阻碍了 nZVI 在实际污染修复中的应用^[9].许多研究者发现,将 nZVI 进行改性,或将其负载到活性炭、矿物等具有吸附性能的材料上,可保证 nZVI 的固有特性并大幅增强其稳定性,弥补其易团聚的缺点.其中具有吸附性能的矿物在自然界大量存在,是天然的无机高分子材料,是粒径小于 2 μm 的含水层状硅酸盐矿物,主要包括伊利石族、蛭石族、高岭石族、蒙皂石族、坡缕石族等^[10],资源丰富且具有较高的比表面积和良好的吸附性,但吸附容量有限,基于此,众多研究者将目光投向了以矿物改性负载 nZVI 来去除污染物,尤其对有机污染物的去除具有良好的效果.因此,本研究尝试利用蒙脱石(montmorillonite, 记为 Mt)进行有机改性并负载 nZVI 去除水体中新兴污染物 DFC,采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)改性 Mt,液相还原法制备 nZVI 并进行负载,以期快速、高效去除 DFC.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料与仪器

蒙脱石(montmorillonite, K10)与十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium Bromide, 99%)购

于 Adamas-beta, DFC (C₁₄H₁₀Cl₂NNaO₂, 98%), 购于 Sigma Aldrich, DFC 储备液由超纯水配制, 特定浓度的 DFC 均有储备液稀释所得. 无水氯化铁 (FeCl₃)、硼氢化钠 (NaBH₄)、无水乙醇 (C₂H₅OH)、硝酸银 (AgNO₃)、甲醇 (CH₃OH)、氯化铵 (NH₄Cl)、甲醛 (CH₂O)、酚酞 (C₂₀H₁₄O₄)、氢氧化钠 (NaOH) 均为分析纯, 购于国药集团.

实验仪器: 分析天平 (JY10002, 上海良平仪器仪表有限公司)、旋转混合仪 (MX-RD-Pro, 上海圣科仪器设备有限公司)、数控超声波清洗器 (KQ-500DE, 昆山市超声仪器有限公司)、离心机 (X-15R, 美国贝克曼)、高效液相色谱仪 (1260 Infinity II, 美国安捷伦)、冷冻干燥机 (SCIENTZ-18N, 宁波新芝生物科技股份有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱 (DHG, 上海华连医疗器械有限公司)、真空干燥箱 (DZF-6050, 上海慧泰仪器制造有限公司)、精密定时电动搅拌器 (JJ-1, 上海欧河机械设备有限公司)、蠕动泵 (BT100-1L, 保定兰格恒流泵有限公司)、X 射线衍射仪 (XRD-7000, Shimadzu)、比表面积及孔隙分析仪 (Gemini VII, 美国麦克仪器公司)、总有机碳分析仪 (multi N/C 3100, 德国耶拿仪器).

1.2 蒙脱石阳离子交换量的测定

蒙脱石阳离子交换量 (CEC) 的测定是根据国家标准 SY/T 5395—2016^[11] 并在文献报道的基础上进行修订, 具体步骤如下: 称取 Mt 20 g 放入称量瓶内, 在鼓风干燥箱中 65 °C 干燥 24 h, 取出放在干燥器中备用. 称取上述烘干样品 3 g 分别放入 3 个 50 mL 离心管中, 每个离心管分别加入 25 mL 50% C₂H₅OH 溶液清洗可溶盐类, 在旋转混合仪上旋转 5 min, 使其充分混匀, 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 弃去上清液, 用纯水清洗 2—3 次. 然后加入已配制的提取液 (0.01 mol·L⁻¹ NH₄Cl+50% C₂H₅OH) 各 25 mL, 旋转混合 30 min, 取下静置过夜, 使其充分交换. 次日 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 将上清液移入试剂瓶内, 重复 2 次, 然后测定 CEC^[12-14].

取试剂瓶中的上清液 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加热煮沸, 加入 35% 的中性 CH₂O 溶液 8 mL, 滴入 5 滴 0.1% 的酚酞指示剂摇匀, 立即用 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液滴定, 溶液由无色变成粉红色并稳定 30 s 不褪色即为滴定终点, 记下读数 V₁; 吸取提取液 (0.01 mol·L⁻¹ NH₄Cl+50% C₂H₅OH) 各 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 按上述操作进行滴定, 记下读数 V₂. 其中, 各个实验均为 3 个平行样, 计算公式为:

$$CEC = \frac{C(\text{NaOH}) \times (V_2 - V_1) \times V_{\text{总}}}{m \times V_{\text{滴}}}$$

式中, CEC 为交换总量, mmol·g⁻¹; C(NaOH) 为氢氧化钠的浓度, mol·L⁻¹; m 为样品质量, g; V_滴 为单次提取液体积, mL; V_总 为提取液总体积, mL.

1.3 有机改性蒙脱石的制备

Mt 在使用前放入鼓风干燥箱于 65 °C 干燥 24 h, 以除去其中的水分, 称取 0.5 g Mt 加入已制备好的相当于 0.5 倍、1.0 倍、2.0 倍的 CEC (记为 0.5 CEC、1.0 CEC、2.0 CEC, 浓度分别为 9.6、19.2、38.4 mmol·L⁻¹) 的 25 mL HDTMAB 溶液, 在旋转混合仪上混合 4 h, 取下静置 30 min, 于 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 用超纯水洗涤至上清液检测不到 Br⁻, 然后于冷冻干燥机中彻夜干燥, 取出研磨, 分别得到 0.5 CEC、1.0 CEC、2.0 CEC 有机改性蒙脱石 (分别标记为 0.5 CEC Mt、1.0 CEC Mt、2.0 CEC Mt) 放于棕色广口瓶中备用^[15-16].

1.4 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁的制备

称取 6.23 g FeCl₃ 溶于 200 mL 超纯水中, 向其中加入 2.15 g 0.5 CEC Mt, 常温下搅拌 20 min. 将 7.56 g NaBH₄ 溶于 200 mL 超纯水, 并迅速将此溶液通过蠕动泵逐滴加入上述混合溶液中, 同时通入氮气并不断搅拌, 滴加完毕后继续搅拌 20 min (整个还原过程均在氮气氛围下进行), 待反应结束后通过 4000 Gs 的 Nd-Fe-B 磁铁分离固液, 将黑色固体用无水乙醇洗涤 3 次并置于真空干燥箱中烘干备用^[17-19], 1.0 CEC Mt、2.0 CEC Mt 的加入方式与上述操作一致, 还原方程如下:



1.5 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁表征

通过 X 射线衍射来分析样品的晶体结构, 测试条件: Cu 靶, 扫描电压 40 kV, 扫描电流 30 mA, 扫描步长 0.02°, 扫描时间 10 min, 角度扫描范围 10°—80°, 测试样品为粉末样品; 利用比表面积分析仪 (BET) 来表征样品的比表面积、孔隙结构等物理性质, 也是评价样品吸附性能的指标之一, 测试条件:

300 °C 氮吹 2 h; 总有机碳分析仪 (TOC) 是一种在高温下催化剂将有机污染物燃烧后所产生的 CO₂ 量减去 150 °C 时碳酸盐燃烧所产生的 CO₂ 量, 即为溶液中有机碳含量, 测试条件: 室温, 有机污染物燃烧温度 850 °C, 2 mol·L⁻¹ 的盐酸酸化样品。

1.6 实验方法

有机改性蒙脱石负载纳米零价铁 (记为 H-Mt+nZVI) 用于去除水体 DFC 的研究通过批次实验进行。基础实验为 0.05 g nZVI、0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 加入 10 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 DFC 溶液 (实验室试剂水中双氯芬酸的浓度未检出, 而实际水体中的浓度在 ng·L⁻¹—μg·L⁻¹ 的水平^[20-23]), 于 15 mL 玻璃离心管中, 在室温 25 °C, pH 值为 6.56, 转速 60 r·min⁻¹ 的条件下经旋转混合仪充分混合。吸附动力学实验于室温 25 °C 下, DFC 初始浓度为 10 mg·L⁻¹, 控制反应时间为 nZVI (8—96 h)、0.5 CEC Mt+nZVI (5—360 min)、1 CEC Mt+nZVI (1—60 min)、2 CEC Mt+nZVI (10—360 min); 吸附等温实验于室温 25 °C 下, 改变 DFC 初始浓度 (5—100 mg·L⁻¹), 吸附材为 1 CEC Mt+nZVI。待实验结束后, 采用离心机, 转速为 3250 r·min⁻¹ 进行离心, 溶液经过 0.22 μm 滤头过滤, 于 4 °C 保存待分析。

1.7 分析方法

溶液中剩余 DFC 浓度通过高效液相色谱仪分析, 溶液中的有机碳含量通过总有机碳分析仪测定, 吸附动力学数据通过准一级动力学模型、准二级动力学模型拟合, 准一级动力学方程用公式表示为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

准二级动力学方程的线性模型用公式表示为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

式中, t 为不同的时间点, h ; q_t 为 t 时间对应的吸附量, mg·kg⁻¹; k_1 , k_2 为准一级、准二级速率常数, mg·(kg·h)⁻¹; q_e 为理论最大吸附量, mg·kg⁻¹。

吸附等温实验数据通过 Freundlich 或 Langmuir 吸附等温曲线模型进行描述, Freundlich 或 Langmuir 吸附等温模型可用以下平衡方程表示:

Freundlich:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Langmuir:

$$q_e = b \cdot q_m \cdot C_e / (1 + bC_e)$$

式中, q_e 为平衡时的吸附量, mg·kg⁻¹; C_e 为平衡时的浓度, mg·L⁻¹; q_m 为最大吸附容量, mg·kg⁻¹; n , K , b 为吸附模型常数。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 蒙脱石阳离子交换量的测定

采用甲醛容量法测定 Mt 的 CEC, 由表 1 可知, 消耗的 NaOH 体积为 18.3 mL, 根据公式计算 Mt 的 CEC 为 0.96 mmol·g⁻¹, 而天然蒙脱石的阳离子交换量在 0.80—1.50 mmol·g⁻¹ 之间, 说明测得的 CEC 是可信的。

表 1 蒙脱石消耗 NaOH 的体积

Table 1 Montmorillonite consumes the volume of NaOH

样品 Sample	滴定前 NaOH 的体积 Volume of NaOH before titration/mL	滴定后 NaOH 的体积 Volume of NaOH after titration/mL	消耗的 NaOH 的体积 Volume of NaOH consumed/mL
上清液 Supernatant	0	18.3	18.3
空白 Blank	0	25.5	25.5

2.2 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁的表征

Mt 的 XRD 图谱中于 2θ = 20.1°、22.5°、27.5°、35.5° 处出现的强峰表明硅酸盐类在其中占有较大的比重, 且改性前后衍射峰变化不大, 说明改性并未破坏 Mt 的晶体结构。nZVI、1 CEC Mt+nZVI 的 XRD 图

谱中, $2\theta=44.6^\circ$ 出现强衍射峰证明了 Fe^0 的存在, 在其附近未出现其他杂峰说明 Fe^0 未被氧化, 且负载之后硅酸盐类的强峰消失表明 Fe^0 可能负载于 Mt 表面^[24-25]. 具体 XRD 表征如图 1 所示.

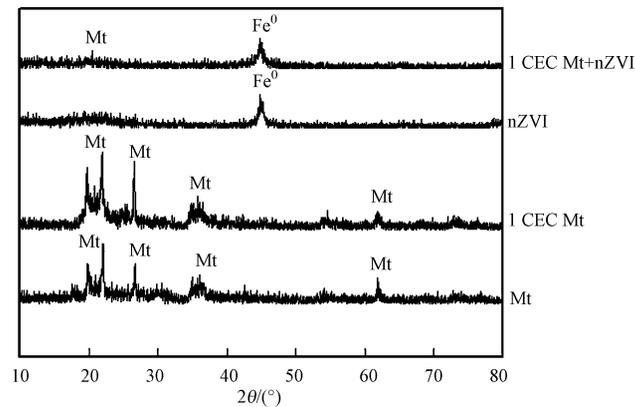


图 1 蒙脱石、改性蒙脱石、纳米零价铁、负载型纳米零价铁 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of montmorillonite, modified montmorillonite, nano-zero-valent iron, supported nano-zero-valent iron

由图 2 可知, Mt、H-Mt、nZVI、H-Mt+nZVI 的 N_2 吸/脱附曲线均属于 H3 型滞后曲线, 是 IV 型等温曲线, 除 Mt 外, 其他材料的滞后环出现在 $P/P_0 > 0.8$ 附近, 滞后环的大小表示介孔数量的不同, 可以看出, 随着改性倍数的增加, 介孔数量越多, 这与后期吸附 DFC 的实验数据一致. 从表 2 可以看到 H-Mt 的比表面积急剧下降, 从 $49.40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 20.86 、 21.27 、 $26.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径由 8.01 nm 增大到 10.93 、 11.60 、 12.40 nm , 说明 Mt 的表面被改性剂附着, 堵塞了部分孔道; 孔径下降、孔径增大的原因可能是由于 HDTMAB 进入 Mt 层间, 占据一定体积, 但扩充了 Mt 的孔道, 致使孔径增大; 负载后的 nZVI 比表面积先下降后增大, 说明在 2 CEC Mt 负载时, nZVI 的团聚现象减小, 而且从 XRD 图谱可以看出, nZVI 大多附着在 Mt 表面, 致使比表面积增加, 孔径与孔容均有所增加^[26].

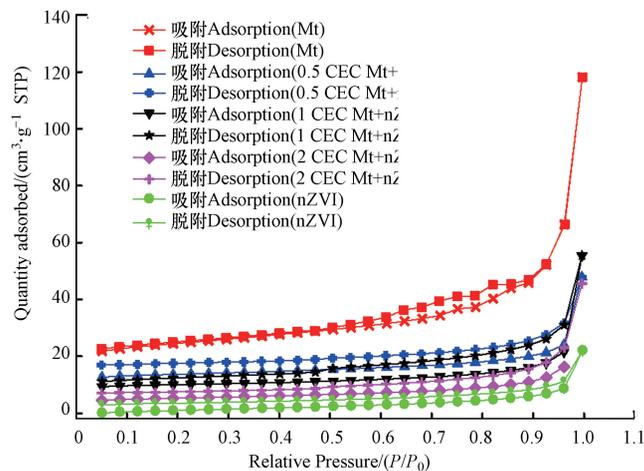


图 2 蒙脱石、改性蒙脱石、纳米零价铁、负载型纳米零价铁的 N_2 吸/脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.2 N_2 absorption/desorption curve and pore size distribution curve of montmorillonite, modified montmorillonite, nano-zero-valent iron and supported nano-zero-valent iron

2.3 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁的 TOC 测定

采用 HDTMAB 来改性 Mt, HDTMAB 分子中含有 16 个碳原子, 因此可根据 TOC 含量的变化反映 H-Mt+nZVI 的稳定性, 由图 3 可知, 0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 的 TOC 含量不同, 随着阳离子交换量倍数的增加, TOC 的含量增加, 且 2 CEC Mt+nZVI 的 TOC 含量变化比较大, 说明此复合材料随着时间的变化稳定性变差^[15]. 0.5 CEC Mt+nZVI 与 1 CEC Mt+nZVI 随着反应时间的变化, TOC 的浓度变化较小, 说明在反应过程中 DFC 尚未还原为其他产物. 本研究中纯 nZVI 在 96 h 对

DFC 的去除率仅为9.42%,证实了纯 nZVI 降解效果不明显,后续研究是在H-Mt+nZVI的基础上将 nZVI 进行活化,发生芬顿反应,生成羟基自由基以此来提高降解能力,达到高效快速吸附降解新兴污染物的目的.

表 2 蒙脱石、改性蒙脱石、纳米零价铁、负载型纳米零价铁的 BET 及孔径参数

Table 2 BET and pore size parameters of montmorillonite, modified montmorillonite, nano-zero-valent iron, supported nano-zero-valent iron

名称 Name	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径 Pore size/nm	孔容 Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Mt	49.40	8.01	0.084
nZVI	9.01	6.72	0.014
0.5 CEC Mt	20.86	10.93	0.061
1 CEC Mt	21.27	11.60	0.067
2 CEC Mt	26.06	12.40	0.098
0.5 CEC Mt+nZVI	8.67	8.64	0.020
1 CEC Mt+nZVI	7.66	9.74	0.020
2 CEC Mt+nZVI	10.42	7.40	0.019

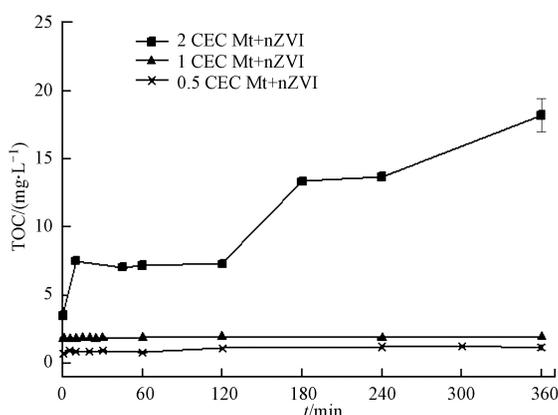


图 3 有机改性蒙脱石负载纳米零价铁的 TOC 含量变化

Fig.3 Change of TOC content of organic modified montmorillonite loaded nano zero-valent iron

2.4 吸附动力学

经检测,Mt 与 nZVI 在 96 h 内对 DFC 的去除浓度分别为 1.48 、 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率均低于 20%,而 0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 在 1 h 内对 DFC 的去除浓度分别为 9.14 、 9.60 、 $9.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达到 90%以上.0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 在室温、pH 值为 6.56 的吸附动力学过程通过准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合,拟合参数如表 3 所示,拟合曲线见图 5.由表 3 可知,通过两种动力学模型拟合参数 R^2 值可得,准一级和准二级动力学均可描述 0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 对 DFC 的吸附过程,但准一级动力学可更好地进行描述.而 1 CEC Mt + nZVI 的准一级、准二级的理论最大吸附量分别为 $1922.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1926.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,吸附速率常数分别为 $0.1581 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $5.0310 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,均高于 0.5 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI,这也与实验所得结果相吻合.对比图 4,由图 5 可清楚地看出,0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 对 DFC 的吸附速率均非常快,1 CEC Mt+nZVI 在 30 min 内即可达到吸附平衡,经过 1 h 的吸附,1 CEC Mt+nZVI 对 DFC 的饱和吸附量为 $1920.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 0.5 CEC Mt+nZVI 在 2 h 内对 DFC 的饱和吸附量为 $1903.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,2 CEC Mt+nZVI 在 6 h 内对 DFC 的饱和吸附量为 $1639.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.短的吸附平衡时间和高的吸附能力,表明 1 CEC Mt+nZVI 可以更有效地去除水体中的 DFC,因此选用 1 CEC Mt+nZVI 材料进行等温吸附实验研究.

本研究中采用阳离子表面活性剂 HDTMAB 对蒙脱石进行有机改性,改性之后的蒙脱石表面带正电荷,由文献可知^[6],DFC 的 $\text{p}K_a$ 值为 4.2,当 $\text{pH} < 4.2$ 时,DFC 在水溶液中呈现分子态,因此有机改性蒙脱石负载纳米零价铁对 DFC 的吸附作用力可能为分子间的范德华力,属于物理吸附;反之,DFC 在水溶液中呈现离子态,带

负电荷,与有机改性蒙脱石负载纳米零价铁表面电荷相反,静电引力可促进吸附,属于物理吸附。

表 3 不同改性倍数蒙脱石负载纳米零价铁对 DFC 的吸附动力学方程拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for DFC adsorption on different modified multiples of montmorillonite loaded nano zero-valent iron

	准一级动力学 Pseudo first order			准二级动力学 Pseudo second order		
	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$K_1/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	$Q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$K_2/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
nZVI	190.06	0.0176	0.9855	207.54	0.0403	0.9806
0.5 CEC Mt+nZVI	1901.92	0.0252	0.9900	1828.49	1.3389	0.9815
1 CEC Mt+nZVI	1922.78	0.1581	0.9996	1926.23	5.0310	0.9890
2 CEC Mt+nZVI	1667.26	0.0097	0.9921	1638.02	0.2108	0.9503

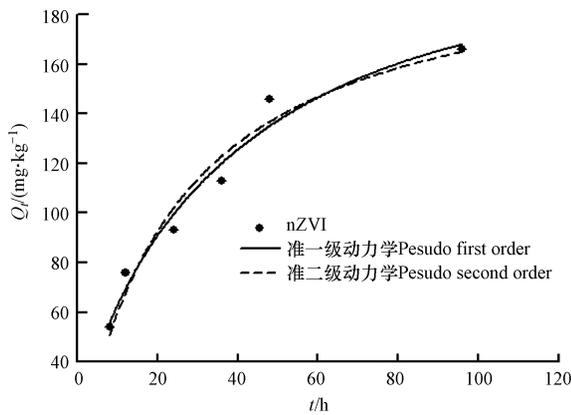


图 4 DFC 在纳米零价铁上的吸附动力学曲线
Fig.4 Adsorption kinetics of DFC onto nano zero-valent iron

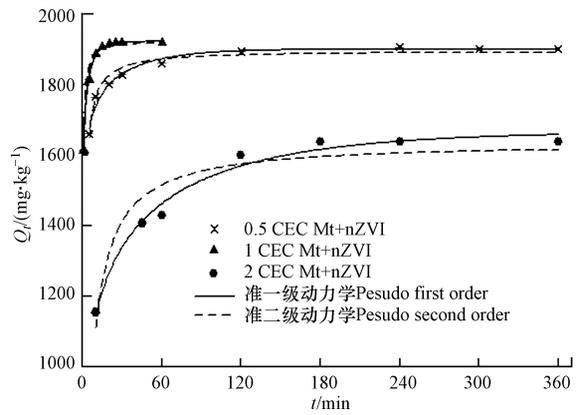


图 5 DFC 在不同改性倍数蒙脱石负载纳米零价铁上的吸附动力学曲线
Fig.5 Adsorption kinetics of DFC onto different modified multiples of montmorillonite loaded nano zero-valent iron

2.5 等温吸附曲线

1 CECMt+nZVI 在室温、pH 值为 6.56 的条件下对 DFC 的吸附等温曲线通过 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合,拟合参数列于表 4,拟合曲线见图 6.由图 6 可以明显地看出,随着 DFC 平衡浓度的增加,DFC 在 1 CEC Mt+nZVI 上的饱和吸附量随之增加.由表 4 可知,Langmuir 模型拟合下,1 CEC Mt+nZVI 吸附 DFC 的拟合参数 R^2 值为 0.9247,而 Freundlich 模型拟合下,1 CEC Mt+nZVI 吸附 DFC 的拟合参数 R^2 值为 0.9469,说明 Freundlich 模型能较好地描述 1 CEC Mt+nZVI 对水体中 DFC 的吸附.由表 4 也可以看出, Freundlich 模型拟合下,1 CEC Mt+nZVI 吸附 DFC 的拟合参数 n^{-1} 值远小于 1,表明 1 CEC Mt+nZVI 对 DFC 具有较好的亲和性. Langmuir 模型拟合下,1 CECMt+nZVI 吸附 DFC 的拟合最大吸附量 q_m 为 $14184.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,较高的 q_m 值表明 1 CEC Mt+nZVI 在去除水体 DFC 具有广阔的应用前景.

表 4 1 倍阳离子交换量改性蒙脱石负载纳米零价铁对 DFC 的吸附等温模型拟合参数

Table 4 Isotherm parameters for DFC adsorption on 1 times cation exchange amount modified montmorillonite loaded nano zero-valent iron

	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
	$q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	n^{-1}	$K_F/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)	R^2
1 CEC Mt+nZVI	14184.76	1.559	0.9247	0.2385	7543.16	0.9469

2.6 不同吸附材料对 DFC 吸附量的比较

通过对比其他研究学者选用不同材料去除水体 DFC 的实验数据,佐证 H-Mt+nZVI 去除水体 DFC 的优越性能.由表 5 可以看出,研究学者选用天然矿物进行改性来吸附水体中的 DFC,常见的有沸石、高岭石、伊利石等,未改性之前各自的饱和吸附量分别为 6360 、 3180 、 $3180 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,通过改性大大提高了其

吸附性能,饱和吸附量分别提高了 4 倍、1.5 倍、1.7 倍,而本研究制备的有机改性蒙脱石负载纳米零价铁也可与其媲美,如 1 CEC Mt+nZVI 在 30 min 时对 DFC 的饱和吸附量达 $17085 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,具体如表 5 所示。

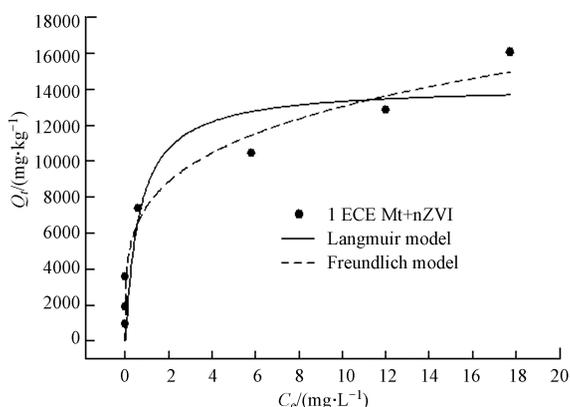


图 6 DFC 在 1 倍阳离子交换量改性蒙脱石负载纳米零价铁上的吸附等温曲线

Fig.6 Adsorption isotherm of DFC onto 1 times cation exchange amount modified montmorillonite loaded nano zero-valent iron

表 5 不同吸附材料对 DFC 的吸附情况

Table 5 Adsorption of DFC by different adsorbent materials

吸附材料 Adsorption material	固液比 Solid-liquid ratio	反应时间 Reaction time/h	初始浓度 Initial concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	饱和吸附量 Saturated adsorption capacity/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献 References
MnFe_2O_4	1:200	12	10	2000	[6]
NiFe_2O_4	1:200	12	10	1990	
未改性沸石 Unmodified zeolite	1:20	24	160	6360	[27]
改性沸石 Modified zeolite	1:20	24	160	25440	
未改性高岭石 Unmodified kaolinite	1:20	24	160	3180	
改性高岭石 Modified kaolinite	1:20	24	160	4770	
未改性伊利石 Unmodified illite	1:50	24	160	3180	[28]
改性伊利石 Modified illite	1:50	24	160	5400	
MnO_2 -海藻酸炭微球 MnO_2 -Alginate charcoal microspheres	1:1000	4	10	13450	[28]
未改性蒙脱石 Unmodified montmorillonite	1:2500	96	100	268	本研究
nZVI	1:2500	96	100	166	
1 CEC Mt+nZVI	1:2500	0.5	100	17085	

3 结论 (Conclusion)

通过对 H-Mt+nZVI 的制备及其对 DFC 的吸附研究,得出以下结论:

(1) 通过 XRD 的表征分析,成功制备了有 H-Mt+nZVI,且 Fe^0 衍射峰附近未出现其他峰,证明 Fe^0 未被氧化。BET 的测定表明 nZVI 大多负载到 Mt 的表面,减少了 nZVI 的团聚性,且 HDTMAB 进入 Mt 层间,占据一定体积、扩充孔道,使得孔容减小、孔径增大。

(2) 吸附动力学研究表明,0.5 CEC Mt+nZVI、1 CEC Mt+nZVI、2 CEC Mt+nZVI 对水体 DFC 的吸附分别在 2 h、0.5 h、6 h 达到吸附平衡,饱和吸附量分别可以达到 1903.00、1920.00、1639.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。且准一级动力学可更好地描述不同改性倍数 H-Mt+nZVI 对 DFC 的吸附过程。

(3) 吸附等温研究表明,1 CEC Mt+nZVI 对 DFC 具有较好的亲和性,且 Freundlich 模型能更好地描述 1 CEC Mt+nZVI 对水体中 DFC 的吸附。Langmuir 模型拟合结果 q_m 表明,1 CEC Mt+nZVI 对水体中 DFC

具有较强的去除潜力,说明H-Mt+nZVI对去除水体 DFC 具有广阔的应用前景。

(4)通过对比不同吸附材料对 DFC 的去除情况表明,实验制备的 1 CEC Mt+nZVI 在 30 min 内达到较高的吸附量,为 $17085 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相较于其他研究使用的铁氧磁体、活性炭等吸附材料具有优越的吸附性能,因此,1 CEC Mt+nZVI 具有实际应用前景。

(5)本研究针对 Mt 进行有机改性,尚未对 nZVI 进行活化,因此 nZVI 虽已负载到 H-Mt 上,但其降解能力并未提高,后续研究是在H-Mt+nZVI的基础上将 nZVI 进行活化,提高其降解能力,达到高效快速吸附降解新兴污染物的目的。

参考文献 (References)

- [1] DAI G, WANG B, FU C, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in urban and suburban rivers of Beijing, China: Occurrence, source apportionment and potential ecological risk[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2016, 18(4):445-455.
- [2] 孙红文, 应光国. 环境中的新兴污染物研究[J]. *环境化学*, 2018, 37(8):1681-1682.
SUN H W, YING G G. Research on emerging pollutants in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8):1681-1682 (in Chinese).
- [3] TEMES T, MEISENHEIMER M, MCDOWELL D. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. *Environmental Science&Technology*, 2002, 36: 3855-3863.
- [4] 韩莹, 李微微, 高延红, 等. 镍离子催化零价锌去除水中双氯芬酸[J]. *浙江工业大学学报*, 2019, 47(1):104-108.
HAN Y, LI W W, GAO Y H, et al. Removal of diclofenac from water by zero-valent zinc catalyzed by nickel ions[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2019, 47(1):104-108 (in Chinese).
- [5] 许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 等. 三维花状结构 $\alpha\text{-FeOOH}$ 协同 H_2O_2 可见光催化降解双氯芬酸钠[J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 2122-2128.
XU J G, LI Y Q, HUANG H S, et al. Catalytic degradation of diclofenac sodium over the catalyst of 3D flower-like $\alpha\text{-FeOOH}$ synergized with H_2O_2 under visible light irradiation[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6): 2122-2128 (in Chinese).
- [6] 曹双双, 段艳平, 涂耀仁, 等. 铁氧磁体纳米颗粒去除水体中新型污染物双氯芬酸[J]. *环境化学*, 2018, 37(4): 761-768.
CAO S S, DUAN Y P, TU Y R, et al. Removal of emerging contaminant diclofenac from water using ferrite nanoparticles [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(4): 761-768 (in Chinese).
- [7] 王曦曦, 张继彪, 郑正, 等. 介质阻挡放电对水中双氯芬酸钠的降解[J]. *环境化学*, 2010, 29(4): 675-679.
WANG X X, ZHANG J B, ZHENG Z, et al. Dielectric barrier discharge induced degradation of diclofenac sodium in aqueous solution[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(4): 675-679 (in Chinese).
- [8] 刘晓龙, 张宏. 纳米零价铁在污水处理中的应用及研究进展[J]. *化工管理*, 2018(4):90-91.
LIU X L, ZHANG H. Application and research progress of nano-zero-valent iron in wastewater treatment [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2018(4):90-91 (in Chinese).
- [9] LATTA D, KEMNER K, MISHRA B, et al. Effects of calcium and phosphate on uranium (IV) oxidation; Comparison between nanoparticulate uraninite and amorphous U IV-phosphate[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 174:122-142.
- [10] MCARTHUR K, XING H, QUINN T, et al. Reliability and validity of a translated modified rankin scale assessment-A pilot study in Mandarin and English[J]. *Stroke*, 2011, 42(3):E247-E247.
- [11] SY/T 5395—2016 黏土阳离子交换容量及盐基分量测定方法[S].
SY/T 5395—2016 Determination method for clay cation exchange capacity and base component[S] (in Chinese).
- [12] 李龙飞, 李星, 李永立. 土壤阳离子交换量测定方法的优化与改进[J]. *安徽农业科学*, 2019, 47(6):1-2.
LI L F, LI X, LI Y L. Optimization and improvement of cation exchange capacity method in agricultural[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2019, 47(6):1-2 (in Chinese).
- [13] 蒋晶, 罗晶晶. 土壤阳离子交换量两种测定方法的比较[J]. *环境研究与监测*, 2019, 32(1):12-15.
JIANG J, LUO J J. Comparison on two methods for determination of soil cation exchange capacity [J]. *Environmental Research and Monitoring*, 2019, 32(1):12-15 (in Chinese).
- [14] 陈平, 邱俊, 刘晓东. 膨润土 CEC 值的测定方法比较[J]. *化工矿物与加工*, 2018, 47(10):25-27, 54.
CHEN P, QIU J, LIU X D. Comparison of determination methods for CEC value of bentonite[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2018, 47(10):25-27, 54 (in Chinese).
- [15] 刘崇敏. 改性粘土复合材料对镉/铅-双酚 A 复合污染的吸附及降解行为研究[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
LIU C M. Modification of clay mineral and their adsorption/degradation performance on Cd/Pb and BPA[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [16] 袁明丽, 苏琼, 梁双, 等. 聚合物基凹凸棒石纳米复合材料的研究进展[J]. *当代化工研究*, 2019, 38(2):6-7.
YUAN M L, SU Q, LIANG S, et al. Recent advances of polymer-based attapulgite nanocomposites[J]. *Modern Chemical Research*, 2019,

- 38(2):6-7 (in Chinese).
- [17] WU S H, HE H J, LI X, et al. Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and graphene: Performances and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341:126-136.
- [18] BAZIAR M, NABIZADEH, RAMIN, et al. Effect of dissolved oxygen/nZVI/persulfate process on the elimination of 4-chlorophenol from aqueous solution: Modeling and optimization study[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(5):1128-1136.
- [19] WANG C B, ZHANG W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(7):2154-2156.
- [20] 温智皓, 段艳平, 孟祥周, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种典型 PPCPs 的赋存特征和生态风险[J]. *环境科学*, 2013, 34(3):927-932.
- WEN Z H, DUAN Y P, MENG X Z, et al. Occurrence and risk assessment of five selected PPCPs in municipal wastewater treatment plant and the receiving water[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3):927-932 (in Chinese).
- [21] 杨愿愿. 水环境中污水示踪有机化合物的研究与应用[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2018.
- YANG Y Y. Organic wastewater indicator compounds in the aquatic environment and their application[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2018 (in Chinese).
- [22] 贺莹莹. 长江口水体极性有机污染物存在水平及生态风险评价[D]. 大连:大连理工大学, 2014.
- HE Y Y. Occurrence and ecological risk assessment of polar organic pollutants in water of Yangtze Estuary[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [23] 严静娜. 非甾体抗炎药在污水处理系统中的赋存及降解研究—以双氯芬酸为例[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
- YAN J N. Occurrence and degradation mechanism of non-steroidal anti-inflammatory drugs in sewage treatment system—diclofenac represented[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018 (in Chinese).
- [24] SINGH A K, SINGH K P. Optimization of phosphate removal from aqueous solution using activated carbon supported zero-valent iron nanoparticles: Application of RSM approach[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(8):226.
- [25] 陈海峰, 龚婷婷, 鲜啟鸣. 碳基纳米零价铁-铜复合材料去除水中三氯硝基甲烷[J]. *环境化学*, 2019, 38(6):1385-1395.
- CHEN H F, GONG T T, QIAN Q M. Fabrication of carbon-based Fe-Cu nanoparticles for the removal of trichloronitromethane in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6):1385-1395 (in Chinese).
- [26] 王顺利, 王秀红, 周新初, 等. 沸石-纳米零价铁的制备及其对溶液中 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3):583-590.
- WANG S L, WANG X H, ZHOU X C, et al. The preparation and application for the composite of nanoscale zero valent iron-zeolite adsorption to Cu^{2+} from aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):583-590 (in Chinese).
- [27] 孙垦. 天然粘土矿物的有机改性及其对阴离子型 PPCPs 的吸附研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2016.
- SUN K. Organic modification of natural clay minerals and the adsorption study of anionic PPCPs [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016 (in Chinese).
- [28] 罗钰, 白波, 王洪伦, 等. MnO_2 @海藻酸基炭吸附去除双氯芬酸钠及其再生[J]. *化学工程*, 2018, 46(4):22-28.
- LUO Y, BAI B, WANG H L, et al. Adsorptive removal of diclofenac by MnO_2 @alginate-carbon and regeneration [J]. *Chemical Engineering*, 2018, 46(4):22-28 (in Chinese).