

纳米零价铁材料选择性去除含砷、锑废水的研究

周 依, 王宇琪, 詹嘉妮, 陈聪聪

湖南工业大学材料与先进制造学院, 湖南 株洲

收稿日期: 2025年3月16日; 录用日期: 2025年4月9日; 发布日期: 2025年4月18日

摘 要

本研究以砷(As)和锑(Sb)为目标污染物, 采用液相还原法制备了纳米零价铁(nZVI)材料, 探讨了不同反应条件对nZVI选择性吸附砷锑的影响。实验结果表明, 在机械搅拌条件下, 当nZVI投加量为2.0 g/L、砷锑浓度为10 mg/L、pH为3时, 溶液中砷和锑的去除率均可达到99.99%。通过XRD分析, 发现nZVI在反应过程中发生了氧化, 并与砷、锑形成共沉淀; 此外, As和Sb之间也会反应生成沉淀, 导致溶液中砷和锑浓度下降。XPS分析表明, nZVI的去除机制主要依赖于吸附和还原反应的共同作用。此外, nZVI表面的FeOOH能够将As(III)氧化为As(V), 并吸附As(III)和As(V), 从而有效去除水溶液中的砷, 而对Sb的去除主要是通过吸附。综上所述, nZVI材料在去除含砷锑溶液中的砷和锑方面表现出较好的效果, 且其去除机制主要为吸附与还原反应的协同作用, 具有良好的应用前景。

关键词

纳米零价铁, 砷, 锑, 吸附, 还原反应

Study on Selective Removal of Arsenic and Antimony Containing Wastewater by Nano Zero-Valent iron Materials

Yi Zhou*, Yuqi Wang, Jiani Zhan, Congcong Chen

College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan

Received: Mar. 16th, 2025; accepted: Apr. 9th, 2025; published: Apr. 18th, 2025

Abstract

In this study, nano zero-valent iron (nZVI) materials were prepared by liquid phase reduction

文章引用: 周依, 王宇琪, 詹嘉妮, 陈聪聪. 纳米零价铁材料选择性去除含砷、锑废水的研究[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(2): 196-204. DOI: 10.12677/amc.2025.132022

method with arsenic (As) and antimony (Sb) as the target pollutants, and the effects of different reaction conditions on the selective adsorption of arsenic and antimony by nZVI were investigated. The experimental results showed that the removal rate of both arsenic and antimony in the solution could reach 99.99% under the mechanical stirring condition when the dosage of nZVI was 2.0 g/L, the concentration of arsenic and antimony was 10 mg/L, and the pH was 3. The results showed that the nZVI could remove 99.99% of arsenic and antimony from the solution under the mechanical stirring condition. Through XRD analysis, it was found that nZVI was oxidized during the reaction process and formed co-precipitation with arsenic and antimony; in addition, the reaction between As and Sb also produced precipitation, resulting in a decrease in the concentration of arsenic and antimony in the solution. XPS analysis showed that the removal mechanism of nZVI mainly depended on the combined effect of adsorption and reduction reactions. In addition, FeOOH on the surface of nZVI can oxidize As (III) to As (V) and adsorb As (III) and As (V), which effectively removes arsenic from aqueous solution, while the removal of Sb is mainly by adsorption. In summary, nZVI material shows better effect in removing arsenic and antimony in arsenic-containing antimony solution, and its removal mechanism is mainly the synergistic effect of adsorption and reduction reaction, which has good application prospects.

Keywords

nZVI, Arsenic, Antimony, Adsorption, Reduction Reaction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

砷和锑是同族的稀有金属元素,广泛存在于自然界和工业活动中。自然来源包括矿物风化、火山爆发和微生物作用等过程,而人为活动如锑矿开采、冶炼、纺织印染等行业的废水排放,尤其是有色金属冶炼,已成为砷和锑的主要来源[1]。砷和锑通过废水、废渣和大气排放进入环境,污染土壤、水体和空气,特别是在矿区和工业区域,污染水平较高且治理难度较大。砷和锑具有不可生物降解性,并能在食物链中富集,最终通过呼吸、饮食和职业暴露等途径进入人体,严重危害健康。它们与酶分子中的巯基结合,影响酶活性,扰乱细胞离子稳态,进而影响肝脏、皮肤、呼吸系统和心血管系统等多个器官,甚至可能引发癌症[2][3]。砷和锑的环境污染已引起全球关注,世界卫生组织和多个国家已对饮用水中的砷和锑含量设立了严格的标准。2006年,中国颁布了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),将饮用水中的砷含量从 50 $\mu\text{g/L}$ 下调到 10 $\mu\text{g/L}$ 。此外限定饮用水中的锑化物最小浓度为 6 $\mu\text{g/L}$,远高于国际标准。因此,砷和锑的污染修复是环境保护中的重要课题。

目前,常用的修复方法包括物理法、化学法和吸附法。膜过滤法(如纳滤和反渗透)能有效去除砷和锑,但成本较高,受到水质条件的限制[4]。混凝法和电化学法通过添加化学药剂或电解反应去除金属离子,但对砷(III)的去除效果差,且可能产生有毒污泥[5]。离子交换法具有高去除率,但处理成本高,且对高浓度重金属水体有局限。吸附法作为一种高效的净水技术,具有操作简单、经济高效、产生污泥量少、再生能力强等优点[6]。常见的吸附剂包括商业活性炭、活性氧化铝和离子交换树脂,其中以活性炭最为常用[7]。但目前的研究表明,活性炭吸附 As、Sb 的能力、机理和优化条件尚不明确,因此存在较大的争议,故近几年来针对吸附材料的研究主要集中在纳米材料中的纳米零价铁(Nanoscale Zero-Valent Iron, nZVI)上。纳米零价铁是一种粒径为 1~100 nm 的零价铁,其还原能力强,比表面积大,粒径小,可广泛应用于

水体中的有机氯化物, 无机阴离子, 重金属, 有机燃料和农药等, 特别是对水体中的重金属离子的吸附能力很强[8]。

目前国内外对 As、Sb 共存废水治理技术有了一定的研究, 但对于砷和锑在材料表面的选择性吸附机制及离子的竞争行为的研究还有一定的空白。因此本研究以 nZVI 为吸附材料进行了以下研究: (a) 采用液相还原法制备 nZVI, 通过配置不同浓度含砷、锑废水, 探究 nZVI 最佳投加量和去除限度。(b) 通过 XRD、SEM、XPS 等表征手段对反应前后的材料进行表征分析, 明确 nZVI 对 As、Sb 的吸附机制。

2. 材料与方法

2.1. 实验试剂

六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)由天津市华盛化学试剂有限公司提供。硼氢化钠(NaBH_4)购自中国医药集团有限公司, 砷(As)和锑(Sb)标准溶液均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。上述所有试剂均为分析纯。

2.2. 材料制备

本研究采用液相还原法制备 nZVI [9]。制备方法如下: 称取 4.84 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于干燥洁净的烧杯中, 加入 100 mL 去离子水将其溶解完全后倒入 500 mL 的三颈烧瓶, 量取 100 mL 的酒精洗涤上述烧杯后, 将清洗的液体一并倒入三颈烧瓶中, 全程通入高纯氩气; 然后称取 1.36 g 的 NaBH_4 , 溶于 100 mL 的除氧去离子水中, 再冰浴条件下, 用精密蠕动泵向三颈烧瓶中以 10 mL/min 的速度滴入 NaBH_4 溶液; 待 NaBH_4 溶液滴加完毕后, 关闭氩气, 持续搅拌 20 min, 保证反应完全。最后, 将所得含 nZVI 液体置于离心管内, 使用去氧去离子水用离心机洗涤至中性, 得到带有少量液体的固态 nZVI, 放入冷冻干燥箱 48 h 后取出, 得到 nZVI 干样。

2.3. 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker X'Pert PRO MPD, 德国)在铜靶作为辐射源条件下, 设置参数为 36 Kv 和 20 mA 对 nZVI 样品进行分析, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 5° , 采用 ICDD 数据库鉴定获得晶体组成。通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo scientific Nexsa, 美国), 在 Al-K α 光源下对材料表面的化学组成和价态进行表征。采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM, Thermo Scientific Apreo 2S, 美国)观察 nZVI 的表面形貌和结构。

2.4. 实验

2.4.1. 投加量实验

称取 0.027 g 半水酒石酸钾, 置于 50 mL 烧杯, 加入 30 mL 去离子水使之完全溶解, 同时加入 10 mL 砷标准溶液, 定容到 1 L, 配置成 As、Sb 浓度为 10 mg/L 的砷锑溶液。将砷、锑溶液分成五份置于 300 mL 烧杯中, 向其中分别投加 0.2 g、0.4 g、0.6 g、0.8 g、1.0 g 的 nZVI, 标号 1、2、3、4、5, 在常温条件下进行机械搅拌。反应过程中使用移液枪分别在 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min 取样离心, 上清液中剩余 As、Sb 浓度使用原子吸收仪测定。

2.4.2. 初始浓度实验

称取 0.27 g 半水酒石酸钾, 置于 50 mL 烧杯, 加入 30 mL 去离子水使之完全溶解, 定容到 1 L, 配置成 Sb 质量浓度为 100 mg/L 的含锑溶液。使用移液枪取 40 mL 的质量浓度为 100 mg/L 的含锑溶液, 定容到 200 mL, 加入 20 mL 的砷标准液, 配置质量浓度为 20 mg/L 的含砷锑溶液。按上述方法配置 10 mg/L、

15 mg/L 含砷锑溶液，与 nZVI 反应后，离心过滤采用原子吸收仪检测滤液浓度。

2.4.3. 初始 pH 值实验

在四个 250 mL 烧杯中分别加入 200 mL 质量浓度各为 10 mg/L 的含砷锑溶液，用浓度为 1 mol/L 的 HCL、NaOH 调节溶液的 pH 为 3、4.5、7、12。加入 0.4 g 的 nZVI 在 25℃、250 rpm 下机械搅拌。分别在 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min 取样 10 mL，采用离心机离心 3 min 后用一次性针式过滤器过滤。使用原子吸收仪器测定溶液中 As、Sb 的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 投加量对吸附效果的影响

图 1(a)、图 1(b)分别为不同 nZVI 投加量对砷和锑去除效果的影响。从图中可知，在 200 mL 砷、锑浓度为 10 mg/L 的情况下，nZVI 的投加量分别为 0.2 g、0.4 g、0.6 g、0.8 g 和 1.0 g 时，对应砷的去除率分别为 83.90%、99.10%、91.20%、90.21%、87.49%，对应锑的去除率分别为 74.77%、99.94%、97.78%、96.79%、85.11%。从实验结果来看，在投加量低于 0.4 g 时，nZVI 对砷、锑的去除效果随投加量的增加而增加。但当 nZVI 的投加量由 0.4 g 增加至 0.6 g 时，去除率反而下降，这是由于投入过量的 nZVI 并不能完全吸附溶液中的砷和锑，同时 nZVI 易团聚的特性，降低了 nZVI 的活性点数，使电子释放受阻，无法很好的吸附溶液中的重金属离子。因此，适量的 nZVI 投加量有利于达到最佳去除效果。

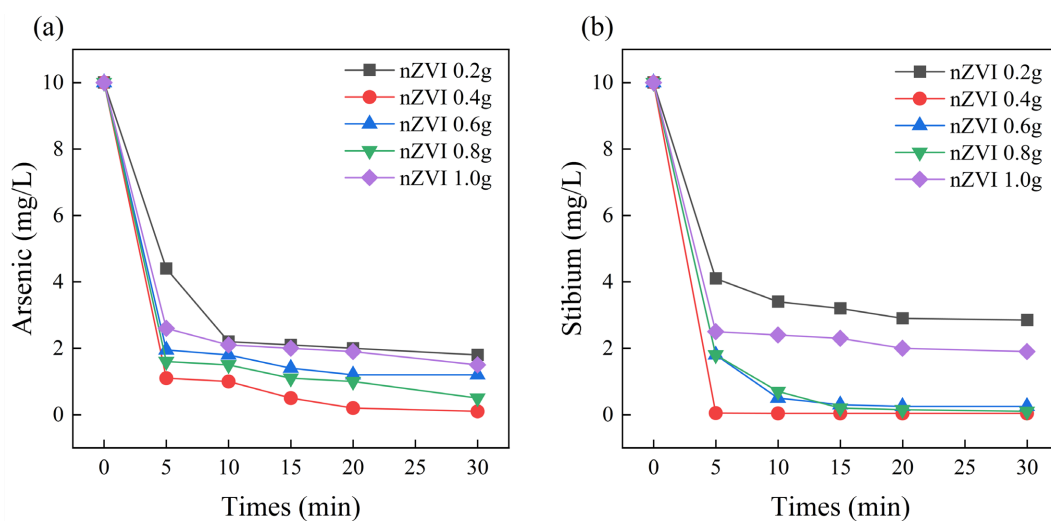


Figure 1. Effect of different dosage on the removal of arsenic (a) and antimony (b) by nZVI

图 1. 不同投加量对 nZVI 去除砷(a)、锑(b)的影响

3.2. 初始浓度

图 2 为不同砷(a)、锑(b)初始浓度对 nZVI 材料吸附效果的影响。随着溶液中砷、锑浓度的升高，nZVI 对其去除效果逐渐下降，当初始溶液浓度由 10 mg/L 升至 20 mg/L 时，砷去除率由 99.99%降至 51.18%，锑去除率由 99.99%降至 61.06%。这是由于投加量一定的情况下，nZVI 的反应活性点位数量一定，nZVI 不足以将高浓度的含砷锑废水中的砷锑全部吸附去除。

3.3. 初始 pH 值

图 3 为砷(a)、锑(b)溶液初始 pH 值对 nZVI 材料吸附效果的影响，溶液的初始 pH 值不仅对吸附剂

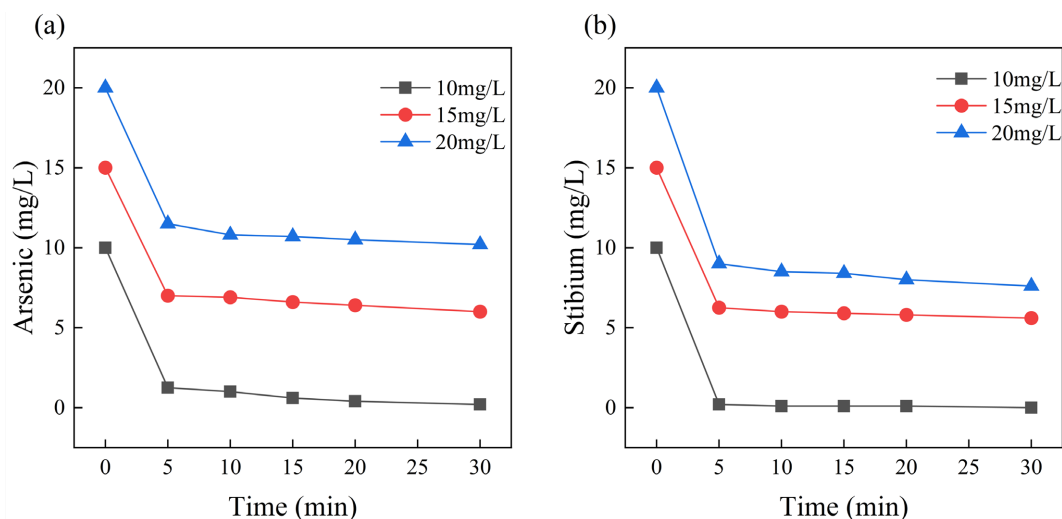


Figure 2. Effect of initial solution concentration on the removal of arsenic (a) and antimony (b) by nZVI
图 2. 溶液初始浓度对 nZVI 去除砷(a)、锑(b)的影响

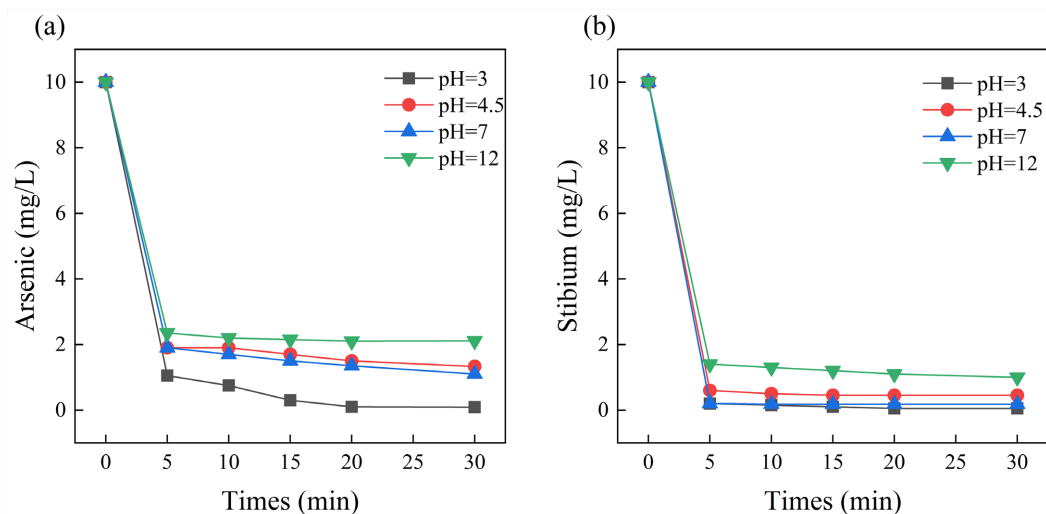


Figure 3. Effect of initial pH of the solution on the removal of arsenic (a) and antimony (b) by nZVI
图 3. 溶液初始 pH 值对 nZVI 去除砷(a)、锑(b)的影响

表面的带电性有影响,而且对 As、Sb 在溶液中存在的价态有影响。本实验考察了 nZVI 在 pH 为 3.0~12.0 范围内对 As、Sb 的去除效果和吸附量。nZVI 在 pH 为 3、4.5、7、12 时对砷的去除率分别为 99.99%、87.44%、89.91%、77.48%,对锑的去除率分别为 99.99%、95.79%、98.73%、90.50%。在 pH=3 时, nZVI 对溶液中砷和锑的去除效果最好。这主要是因为,当溶液的 pH 为 3 时,溶液中存在大量的 H^+ ,这些 H^+ 可以促使 nZVI 外壳的惰性铁氧钝化层迅速溶解,使纳米铁裸露出来,增加可释放电子的活性点位,并加快氧化层更新,促进 nZVI 与 As、Sb 离子接触,提高去除率。

而当溶液 pH 为 4.5 时,对于砷而言,由图 4(a)可知,As 的主要价态为五价,带负电的 $As(V)$ 与呈正电性的吸附剂之间的库伦吸引力有利于 $As(V)$ 的去除,但当溶液 pH 值逐渐升高时,带负电的 $As(V)$ 与吸附剂之间的库伦排斥力会降低 $As(V)$ 的去除;对于锑而言,当溶液的 pH 值大于 3 时, Sb 在溶液中主要以离子态的 $Sb(OH)_6^-$ 形式存在,溶液中逐渐增加的 OH^- 离子也可能会与 $Sb(OH)_6^-$ 竞争吸附剂表面的吸附位点,从而导致锑的去除率下降。当溶液的 pH 值为 7 时,溶液中生成的氢氧化物与氢氧化铁发挥协同作

用, 促使砷锑络合形成沉淀, 从而进一步降低溶液中 As 和 Sb 的浓度。因此当 pH 为 7 时, nZVI 除 As 和 Sb 的效果要略高于 pH 为 4.5 时的去除效果。当溶液的 pH 值为 12 时, 吸附剂表面的负电性大大增加, 使得以阴离子形态存在的 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 与材料之间的静电排斥力增加, 导致 nZVI 对 Sb 的去除效果下降。同时, 由于零价铁与 As、Sb 在相互作用时, 会产生部分 OH^- 离子, 而该离子容易与氧化不完全的 $\text{Fe}(\text{II})$ 结合, 并在材料表面形成沉淀, 覆盖纳米铁表面的吸附位点以致于 As、Sb 的去除效果均下降。

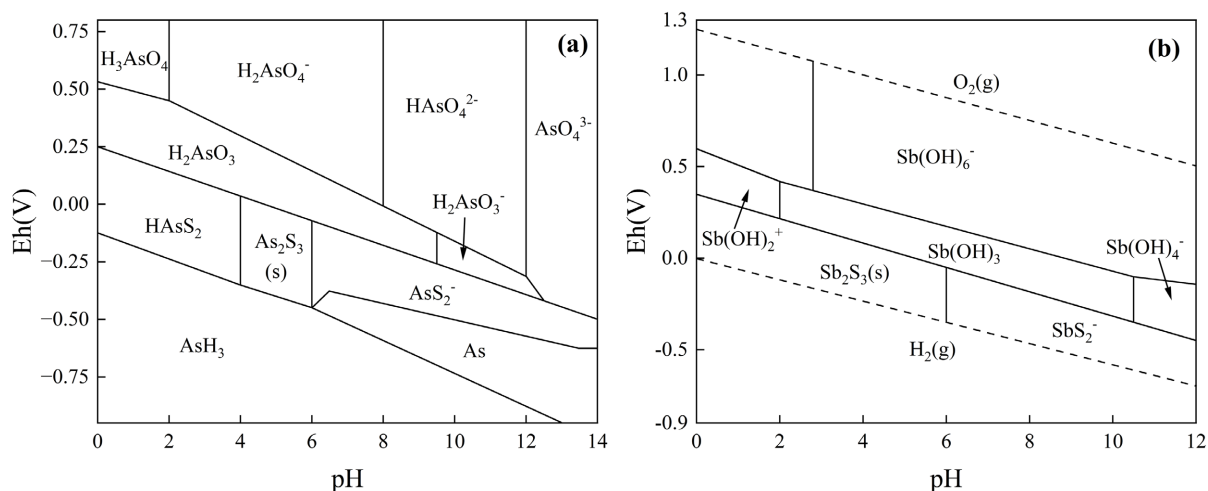


Figure 4. pH-Eh plots of arsenic (a) and antimony (b) at 25°C and 105 Pa

图 4. 砷(a)、锑(b)在 25°C、105Pa 下的 pH-Eh 图

3.4. 表征

图 5 是 nZVI 在处理含砷锑溶液前后的 SEM 图, 其中(a)为 nZVI 处理前的 SEM 图, (b)为 nZVI 处理后的 SEM 图, 由(a)看出, nZVI 颗粒细小, 受洛伦兹力和范德华力的影响有链状趋势, 具有良好的分散性; 由图(b)可看出, 处理含砷和锑的溶液后, 纳米零价铁表面更为粗糙, 且出现针状结构, 整体呈片状结构, 说明 nZVI 与溶液中的砷、锑反应后原先的结构被破坏, 与砷、锑形成了沉淀, 同时 nZVI 受自身团聚的影响, 活性点位下降。

图 6 为 nZVI 处理含砷、锑溶液前后的 XRD 谱图分析(其中, (a)为 nZVI 处理前 XRD 表征, (b)为 nZVI 处理 10 mg/L 砷锑溶液后 XRD 表征, (c)为 nZVI 处理 20 mg/L 砷锑溶液后 XRD 表征)。由图 6(a)

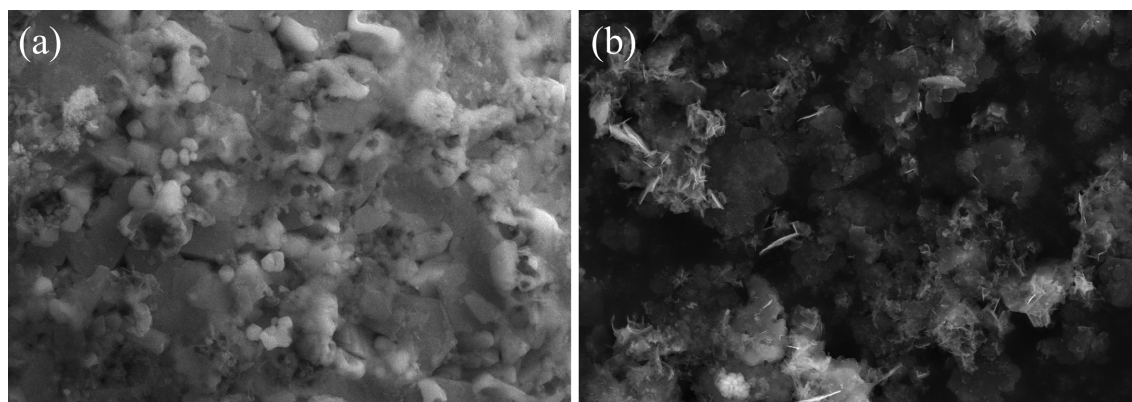


Figure 5. SEM images of nZVI before (a) and after (b) reaction

图 5. 反应前(a)、后(b) nZVI 的 SEM 图

可知, nZVI 在 2θ 为 44.32° 和 46.86° 处出现 Fe^0 的特征峰, 表明使用液相法成功制备了纳米零价铁, 而 24.48° 、 33.44° 、 36.38° 、 60.62° 和 68.18° 处的特征峰归属于 Fe_2O_3 , 表明 nZVI 在制备、清洗和干燥过程中出现了不可避免的氧化。图 6(b) 为 nZVI 处理 200 mL 砷锑质量浓度各为 10mg/L 的废水后 nZVI 的 XRD 分析图, 其在 29.3° 、 44.42° 和 67.88° 处出现了与 Fe_3Sb_2 相对应的特征峰, 35.58° 处出现了 AsS 的特征峰, 在 46.56° 和 60.38° 处出现了 Fe_2As_2 的特征峰。与反应前的 nZVI 对比, Fe_2O_3 和 Fe^0 的峰值显著降低, 表明 nZVI 是通过吸附和共沉淀的方式来实现对 As 和 Sb 的去除。图 6(c) 为 nZVI 处理 200 mL 砷锑质量浓度各为 20mg/L 废水后 nZVI 的 XRD 分析图, 其在 23.98° 对应 Fe_2O_3 , 在 29.98° 、 44.86° 对应 Fe_3Sb_2 , 在 46.38° 对应 AsSb_3 , 在 60.38° 处对应 Fe_2As_2 , 相比反应前的 nZVI, Fe_2O_3 和 Fe^0 的峰强度有所降低, 形成了 Fe_2As_2 和 Fe_3Sb_2 , 但仍然存在 Fe_2O_3 , 说明溶液中的铁没有充分与 As、Sb 反应形成沉淀。值得注意的是, 在 46.38° 处出现了与 AsSb_3 相对应的峰, 说明随着溶液中 As、Sb 浓度的增加, As、Sb 在溶液中的驱动力同样增加, 二者形成了共沉淀。

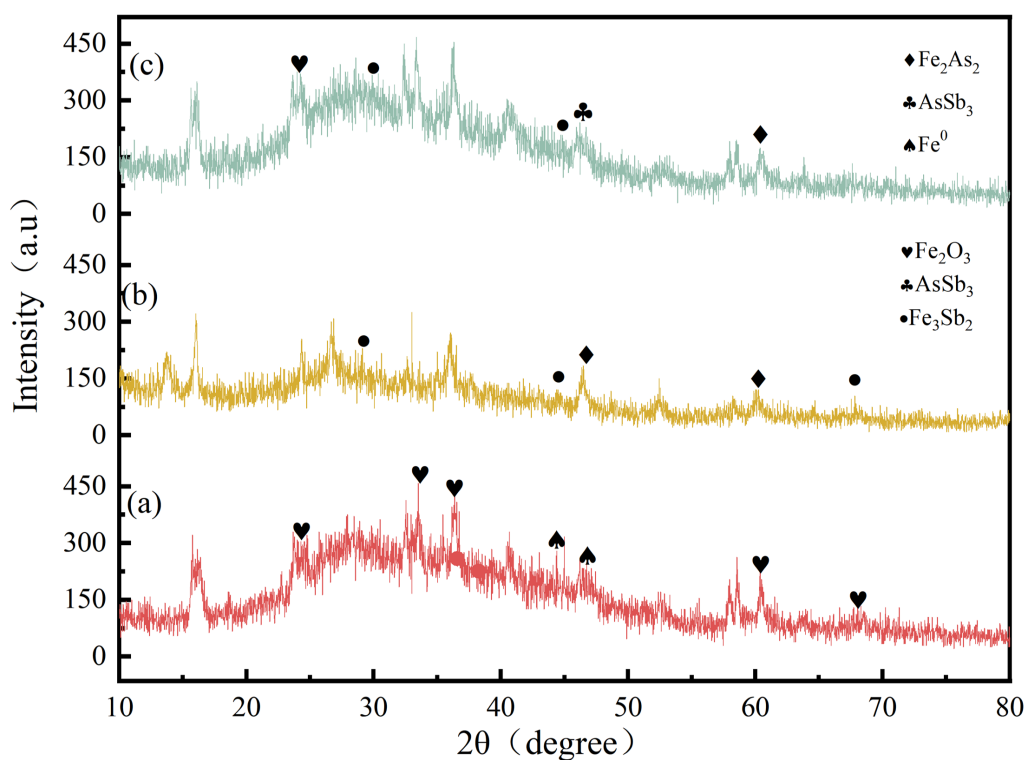


Figure 6. XRD spectra of nZVI before and after adsorption of arsenic-antimony: (a) before reaction, (b) removal of 10 mg/L arsenic-antimony solution and (c) removal of 20 mg/L arsenic-antimony solution

图 6. nZVI 吸附砷锑前后的 XRD 谱图: (a) 反应前、(b) 去除 10 mg/L 砷锑溶液和(c) 去除 20 mg/L 砷锑溶液

由图 7(a)、图 7(b)可看出, nZVI 反应前主要由 Fe、O、C 元素组成, 反应后, 材料由 Sb、Fe、O、As 元素组成, 说明纳米零价铁有效吸附了溶液中的砷锑, 并与砷锑形成了共沉淀。图 7(c)、图 7(d)为材料反应前后铁的精细图谱, 反应前 Fe 出现了四个峰, 分别位于 733.08 eV、720.3 eV、710.9 eV、707.2 eV 处。707.2 eV 处对应 Fe^0 的峰面积明显高于反应后的峰面积, 说明反应后的纳米零价铁活性及电子转移能力下降。图 7(e)、图 7(f)为 nZVI 与砷锑溶液反应后砷和锑的精细图谱。从图中可以看出, 反应后的 nZVI 中包含零价、三价、五价砷, 说明 nZVI 在去除砷的过程中不仅发生了吸附反应, 还发生了氧化还原反应; 而锑主要是以三价为主, 说明 nZVI 主要是通过吸附来实现对锑的去除。

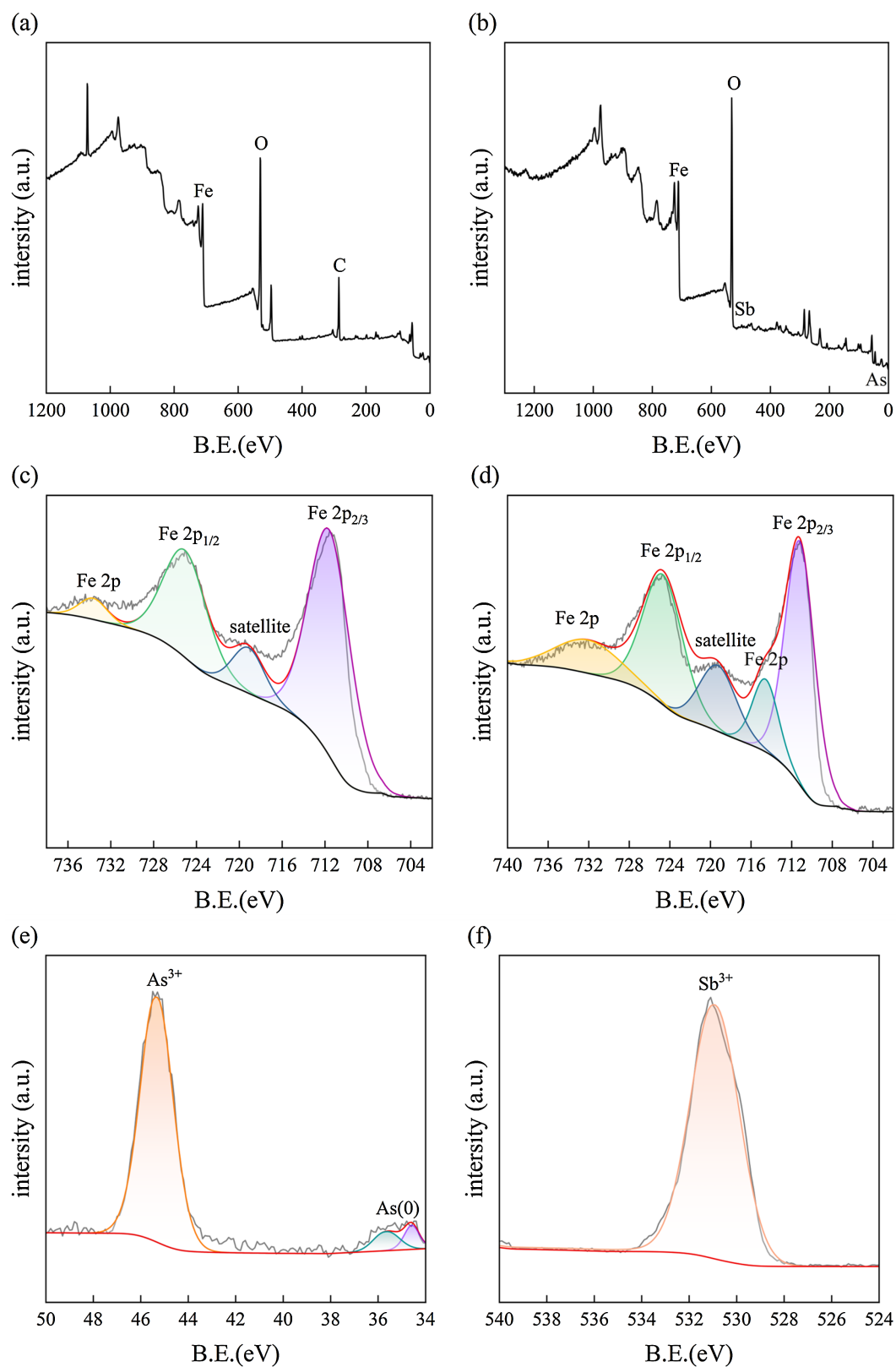


Figure 7. XPS analysis before and after nZVI reaction
图 7. nZVI 反应前后的 XPS 分析

3.5. 吸附机理

通过对反应前后的 nZVI 进行了表征分析,发现反应后 nZVI 与 As、Sb 形成了共沉淀,同时当污染物浓度升高时,As 与 Sb 之间也会反应形成 AsSb_3 沉淀,并被吸附在 nZVI 上。通过 XPS 分析发现, nZVI 对 As 的去除机制主要是氧化还原,此外, nZVI 上的 FeOOH 还能将 As(III) 氧化为 As(V) ,并吸附 As(III) 和 As(V) ,因此该体系能与 As 发生多层反应,在这些反应的共同作用下, nZVI 实现了对 As 的有效去除;而对于锑, nZVI 主要是通过吸附的方式来实现对锑的去除。

4. 结论

本研究以砷锑为目标污染物,采用液相还原法制备了纳米零价铁材料,通过实验探究不同反应条件对 nZVI 选择性吸附溶液中砷锑的影响,实验结果表明:在机械搅拌条件下, nZVI 投加量为 2.0 g/L、砷锑浓度各为 10 mg/L、pH 为 3 时,溶液中砷锑的去除率均可达 99.99%。酸性环境为砷锑还原提供了良好的环境,但其酸性强,会使所添加的纳米零价铁大量流失,使除砷效果不佳;同时,在碱环境下,吸附剂表面负电荷极大增强,从而降低了砷锑的脱除效率。通过 XRD 分析 nZVI 反应前后的峰值变化,证明纳米零价铁材料的存在,但在反应过程中发生氧化,反应后 nZVI 与 As、Sb 形成了共沉淀,同时 As 与 Sb 之间也会反应生成沉淀,从而使得溶液中的 As、Sb 浓度下降;通过 XPS 分析发现, nZVI 主要是通过吸附和还原反应共同实现对 As 的去除。

参考文献

- [1] 李桥. 砷、锑在铁/锰氧化物表面的转化及固定研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2022.
- [2] 王楠楠, 王宁, 何世鼎, 张茹, 常帅帅, 王洪波. 废水中砷、锑污染物的去除方法研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(3): 719-723.
- [3] 冉茂霞, 吴迪, 史永富, 顾润润, 黄冬梅, 席寅峰, 汤云瑜, 叶洪丽, 张璇, 方长玲. 砷在水生生物中的生物累积、转化及在其他生物体内的代谢毒理学研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1069-1084.
- [4] 刘鑫森, 王湛. 膜孔径大小对超滤膜过滤性能影响的研究[J]. 当代化工研究, 2023(15): 23-25.
- [5] 陈臻. 超声协助活性炭和硫酸铁絮凝沉淀法去除含锑废水的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2014.
- [6] 赵景龙. 铅锑冶炼含砷污水处理的生产实践[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(3): 49-52+80.
- [7] 赵庆会, 刘迎晓. 绿色纳米零价铁材料在环境修复应用中的改性技术探究[J]. 环境保护, 2023, 51(16): 54-58.
- [8] Cheng, Q., Li, Q., Huang, X., Li, X., Wang, Y., Liu, W., et al. (2022) The High Efficient Sb(III) Removal by Cauliflower Like Amorphous Nanoscale Zero-Valent Iron (A-nZVI). *Journal of Hazardous Materials*, 436, Article 129056. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129056>
- [9] 高树梅, 王晓栋, 秦良, 罗斯, 赵欣, 刘树深, 王连生. 改进液相还原法制备纳米零价铁颗粒[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2007(4): 358-364.