

原位合成 nZVI@HTGL 复合树脂材料及其对废水中 Cr(VI)/As(III) 的高效去除

吴昊¹, 曾远¹, 宋莲君², 苗苗³, 彭俊杰³, 贺兆波³, 李少平³, 王壮^{1*}

(1. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007; 2. 中核四〇四有限公司, 甘肃 嘉峪关 735200;
3. 湖北兴福电子材料有限公司, 湖北 宜昌 443007)

摘要:以自制的苯乙烯-二乙烯苯-甲基丙烯酸甲酯共聚大孔树脂 (HTGL) 为载体, 通过真空灌注-原位还原法制备了负载型纳米零价铁复合材料 (nZVI@HTGL), 克服了传统的 nZVI 易团聚的瓶颈。nZVI@HTGL 在 30 min 可达吸附平衡, 对 Cr(VI) 和 As(III) 的最佳吸附 pH 分别为 3.0 和 4.0, 去除率分别达 99% 和 98%。此外, 对 Cr(VI) 和 As(III) 的吸附等温线均符合 Langmuir 模型。在 4.0 BV/h 流速下, nZVI@HTGL 对混合体系中 Cr(VI) 和 As(III) 的动态吸附容量分别为 74 mg/g 和 43 mg/g。nZVI@HTGL 为小规模工业废水的重金属污染控制提供了可行的技术方案。

关键词:铁纳米颗粒; 大孔树脂; 吸附

中图分类号:X7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0158-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.027

In-situ synthesis of nZVI@HTGL composite resin for efficient removal of Cr(VI)/As(III) from wastewater

WU Hao¹, ZENG Yuan¹, SONG Lian-jun², MIAO Zhuo³, PENG Jun-jie³, HE Zhao-bo³,
LI Shao-ping³, WANG Zhuang^{1*}

(1. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China; 2. CNNC 404 Co., Ltd., Jiayuguan 735200, China;
3. Hubei Sinophorus Electronic Materials Co., Ltd., Yichang 443007, China)

Abstract: Using a self-synthesized macroporous resin based on styrene-divinylbenzene-methyl methacrylate copolymer (HTGL) as the support, a supported nanoscale zero-valent iron composite material (nZVI@HTGL) was prepared through a vacuum impregnation and in-situ reduction method, overcoming the traditional bottleneck of nZVI aggregation. The nZVI@HTGL achieved adsorption equilibrium within 30 minutes, with optimal adsorption pH values for Cr(VI) and As(III) at 3.0 and 4.0, respectively, achieving removal rates of 99% and 98%. Furthermore, the adsorption isotherms for Cr(VI) and As(III) conformed to the Langmuir model. At a flow rate of 4.0 BV/h, the dynamic adsorption capacities of nZVI@HTGL for Cr(VI) and As(III) in a mixed system were 74 mg/g and 43 mg/g, respectively. nZVI@HTGL provides a feasible technical solution for heavy metal pollution control in small-scale industrial wastewater.

Key words: iron nanoparticles; macroporous resin; adsorption

随着半导体产业的快速发展,集成电路制造、封装测试等工艺过程中产生的大量含重金属废水已成为亟待解决的环境问题。其中,Cr(VI)和As(III)因其高毒性、致癌性及难以自然降解的特性,被列为优先控制的水体重金属污染物。铬在自然界中主要以Cr(III)和Cr(VI)两种形态存在。Cr(VI)以含氧酸根(CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^-)形式存在,其毒性约为Cr(III)的100倍^[1]。砷在水溶液中主要有以下几种形态: H_3AsO_3 、 H_2AsO_3^- 和 H_2AsO_4^- 等多种形态,其中As(III)的毒性远高于As(V)^[2-3]。当pH低于8时,As(III)主要以稳定的中性分子 H_3AsO_3 形式存在。当前常见的重金属去除技术主要有化学沉淀、

膜分离、吸附、电解、萃取和离子交换等^[4-6]。与其他方法相比,吸附不仅操作简便,且具有高效易规模化放大的优势。因此,开发高效、经济且适用于半导体工业废水中的Cr(VI)和As(III)的去除技术具有重要意义。

纳米零价铁(nZVI)作为一种具有核壳结构的纳米材料,因其比表面积大、反应活性高在重金属去除领域展现出良好前景^[7-8]。nZVI能够通过直接还原反应将Cr(VI)高效还原为低毒性的Cr(III),随后形成共沉淀。研究表明,纳米零价铁对水中As(III)的去除效率可达微米级铁粉的1000倍^[9]。然而,nZVI在实际应用中面临两大关键挑战:一是

收稿日期:2026-03-31;修回日期:2026-06-20

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2024AFD147,2026AFC0429)

作者简介:吴昊(1992-),男,博士,研究方向为高纯电子化学品的选择性分离与纯化,wuhaochn@xfjt.com;王壮(1994-),男,博士,工程师,研究方向为高纯化学品和稀土的分离与纯化,通讯联系人,wangzhuang@hbsxsys.com。

纳米颗粒本身易团聚,导致比表面积显著下降,二是分散型纳米铁难以从水体中分离回收,限制了其工程化应用。为克服上述局限,将 nZVI 负载于多孔载体材料已成为当前的研究热点。常用的载体包括石墨烯、生物质材料及无机非金属材料等^[10-15]。其中,大孔高分子聚合物树脂因其孔径结构可控(通常为 10~1 000 nm)、比表面积大、机械强度高等优点,被证明是理想的 nZVI 分散载体。此外,在动态吸附实验中,球形树脂更易于紧密装填于吸附柱中,有利于实现连续流操作。尽管树脂基复合材料在重金属去除方面取得了一些进展,但目前的研究仍多集中于单一重金属离子的去除^[16-18],针对半导体废水中 Cr(VI)和 As(III)共存体系的竞争吸附行为及动态处理性能的研究仍相对匮乏。在现有的树脂基纳米铁材料研究中,多数采用“先吸附后还原”的策略:首先利用阳离子交换树脂吸附 Fe^{3+} ,再通过没食子酸等多酚类有机还原剂将其还原为零价铁^[18-19]。虽然该方法可将铁离子固定在树脂内部,但仍存在以下不足:一是受树脂交换容量限制,负载的铁纳米颗粒数量有限;二是没食子酸还原过程通常需要较高温度及催化剂参与,反应时间较长,且还原往往不彻底,影响材料的最终性能。此外,理想的惰性载体材料需在酸性等严苛环境中保持化学稳定性,并通过丰富的孔道结构结合空间限域效应与范德华力,促使纳米颗粒均匀分散并抑制团聚。值得注意的是,目前聚苯乙烯树脂载体的研究多依赖商用产品,虽具备操作便利性,却难以实现孔径尺寸与粒径的精准调控,制约了小试规模下最佳载体参数的验证与优化。而 nZVI 的粒径本可通过反应条件灵活调控以适应不同场景需求,因此载体材料的孔径与粒径可控性成为突破应用瓶颈的关键要素。不仅如此,需进一步通过设计惰性基体与纳米颗粒间的化学相互作用,实现颗粒的高效分散与牢固固定。

基于此,本研究通过真空灌注法在大孔树脂(HTGL)中原位合成了负载纳米零价铁的复合吸附材料(nZVI@HTGL),系统考察了其对于半导体废水中 Cr(VI)和 As(III)的吸附性能。自制 HTGL 大孔树脂(苯乙烯-二乙烯苯-甲基丙烯酸甲酯共聚物)上的酯基可与铁纳米颗粒产生相互作用,使纳米颗粒进一步被固定和分散。由于半导体等工业废水成分复杂多变,即使同一工艺段产生的废水,其组分波动也较大,因此本研究重点选取上述具有代表性的元素开展系统研究。通过静态吸附实验,探究了溶液 pH、吸附时间、初始浓度等因素对去除效果的影响;

通过动态柱实验,研究了流速对穿透曲线及去除效率的影响。研究结果旨在为树脂基纳米零价铁复合材料处理含多种重金属离子的半导体工业废水提供理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 主要试剂

NaAsO_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 NaOH 和 NaBH_4 等试剂均购自上海泰坦科技股份有限公司或上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均为分析纯。

1.2 主要仪器

水相金属离子的浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000)或电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7800)进行分析。制备的 nZVI@HTGL 复合树脂的形貌表征使用场发射扫描电镜进行分析(Quattro S)。树脂内部的纳米颗粒使用透射电子显微镜(JEM 2100F)。采用氮气吸附-解吸实验对 nZVI@HTGL 复合树脂的孔结构进行表征,实验采用 ASAP 2460 仪器进行测试。动态柱实验使用蠕动泵(BT100L)来控制流速和使用自动部分收集器(BSZ-160)来自动进行接样。

1.3 nZVI@HTGL 复合树脂的制备

首先,通过悬浮聚合的方式制备 HTGL,对苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等单体进行减压精馏除去单体中的阻聚剂。聚合反应的有机相包括所需量的单体(质量分数 35% 苯乙烯和质量分数 30% 甲基丙烯酸甲酯)、交联剂(质量分数 35% 二乙烯基苯)、致孔剂和引发剂[质量分数 1.0% 过氧化苯甲酰(BPO)];水相包括所需量分散剂明胶、氯化钠和去离子水,其中水相体积是有机相的 3~5 倍。然后,将一定体积的有机相和水相于 250 mL 三颈瓶中混合,在室温下进行机械搅拌。随后,缓慢升温至 85~90℃,在此温度下继续反应 8 h。反应结束后对聚合形成的树脂进行过滤处理。紧接着使用热水(75℃)和甲醇多次清洗产物。最后,经过真空干燥,并通过筛分(粒径范围为 100~200 μm),获得目标树脂材料载体。在 nZVI@HTGL 合成制备阶段,首先,将 HTGL 大孔树脂置于圆底烧瓶中,通过负压固定在旋转蒸发仪上。在维持真空条件下,通过进样管将 0.05 mol/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液吸入烧瓶中使树脂完全浸没,于室温下旋转浸渍 2 h,确保 FeCl_3 溶液充分渗透至树脂孔道内部。灌注完成后,取出树脂并用去离子水反复冲洗树脂表面多余的残液。随后,将 0.2 mol/L NaBH_4 溶液通负压过抽滤的方

式抽入负载 Fe^{3+} 的树脂内部,于室温下反应 1 h,期间持续补充新鲜 NaBH_4 溶液以确保还原反应充分进行。还原反应完成后,取出树脂用去离子水反复冲洗树脂外部,以去除残液和表面附着少量的纳米颗粒。最后,将制得的 nZVI@HTGL 复合材料置于真空烘箱中,减压干燥 24 h,密封保存备用。

1.4 吸附实验

Cr(VI) 和 As(III) 溶液由亚砷酸钠(NaAsO_2)和重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)加入到去离子水中配制,并用 0.1 mol/L HCl 或者 NaOH 来调节配制料液酸度。将吸附后的滤液适当稀释后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-MS)测定 Cr(VI) 和 As(III) 的金属离子浓度,计算去除率 $E\%$,以及吸附量 q_e 值等相关数值。去除率 $E\%$ 的计算公式如式(1)所示。

$$E\% = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

吸附量(q_e , mg/g)计算公式如式(2)所示。

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

式中, V 为料液体积, mL; C_0 为吸附前金属离子 Cr(VI) 和 As(III) 的浓度, mg/L; C_e 和 C_t 分别为达到吸附平衡后和 t 时间时候溶液中的金属离子 Cr(VI) 和 As(III) 的浓度, mg/L; m 为树脂的用量, g。

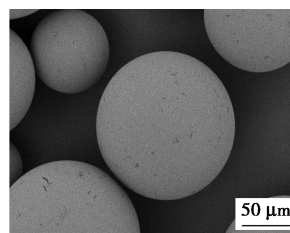
动态吸附分离实验操作如下:在内径 25 mm, 高度 50 cm 的塑料柱(约 245 mL)中称取所需量的吸附树脂材料,再用聚四氟多孔筛板压实分离柱。在过柱阶段通过蠕动泵控制流速,使用部分收集器自动收集流出滤样,将样品用 ICP-OES 和 ICP-MS 去检测分析溶液中的金属离子浓度用于研究不同流速对穿透曲线和动态饱和吸附量的影响。

2 结果与讨论

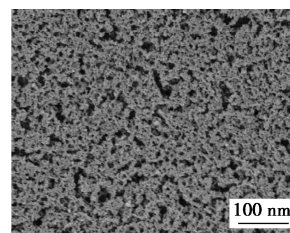
2.1 nZVI@HTGL 树脂的表征分析

通过对惰性载体树脂 HTGL 和 nZVI@HTGL 复合吸附树脂形貌观察(SEM)可知[图 1(a)~(d)], HTGL 树脂表面更光滑,且孔径更大。当零价铁纳米颗粒原位合成负载后,树脂表面仅有少量纳米颗粒吸附在表面,且表面会有少量的破损,这说明绝大多数纳米颗粒都合成在树脂孔道的内部,而不是树脂外表面。不仅如此,由于纳米颗粒在树脂内部的填充,导致孔径相对负载前变得更小[图 1(b)、(d)]。将树脂切开后通过透射电子显微镜(TEM)可以观察到树脂孔道内壁上负载着大量的分散较好的球形纳米颗粒[图 1(e)]。通过测量软件测的铁纳米颗粒的平均粒径为 6.0 nm 左右。通过高分辨

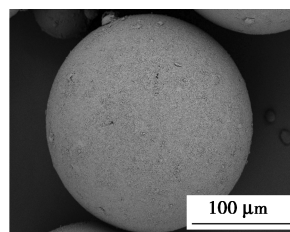
透射电子显微镜(HRTEM)图像[图 1(f)]可以清晰的看到铁纳米颗粒的晶格条纹,而至于零价铁纳米颗粒的结构由此前的文献报道可知零价铁纳米颗粒制备后形成独特的“核-壳”结构,即内层为致密的零价铁核,外层为铁的氧化物壳^[20]。铁的氧化物是在 nZVI 合成过程中通过水和氧气与零价铁核反应而形成,厚度一般为 2~4 nm。一般来说零价铁的氧化物根据反应条件、环境和保存时间有着密切的关系,包括 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ^[21]。为了进一步研究 HTGL 和 nZVI@HTGL 两树脂的结构,进行了氮气吸附-脱附测试,数据表明负载前后的比表面积和平均孔径等孔结构参数,如表 1 所示。测试结果和 SEM 分析基本一致,HTGL 负载前后的比表面积从 $756 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $275 \text{ m}^2/\text{g}$,而孔体积也是大幅度降低从 $0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降低至 $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$,这都证明了大量铁纳米颗粒进入到树脂载体的内部。



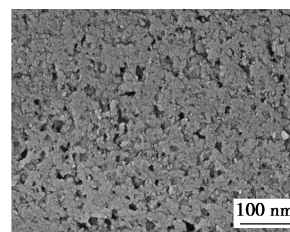
(a) HTGL 树脂的 SEM 图



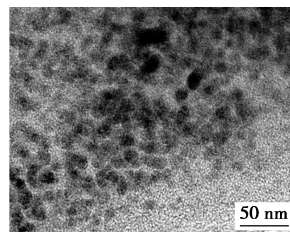
(b) HTGL 树脂的 SEM 图



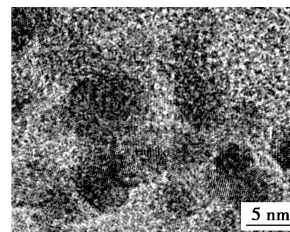
(c) nZVI@HTGL 的 SEM 图



(d) nZVI@HTGL 树脂的 SEM 图



(e) nZVI@HTGL 树脂内部 nZVI 的 TEM 图像



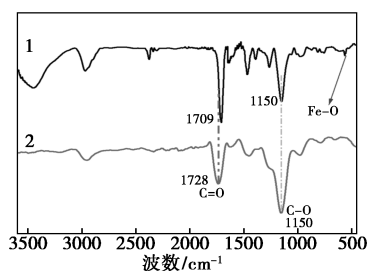
(f) nZVI 的 HRTEM 图像

图 1 树脂及其孔道内的纳米颗粒形貌表征图

表 1 HTGL 树脂和 nZVI@HTGL 树脂的孔结构参数

树脂类型	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
HTGL	756	0.93	38.7
nZVI@HTGL	275	0.32	19.2

为了进一步研究铁纳米颗粒与树脂载体之间的相互作用,进行了傅里叶变换红外光谱测试,如图 2 所示。 1728 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 处的峰分别归因于 HTGL 树脂载体中的 C=O 和 C—O 键,但是负载纳米颗粒后发现 C=O 特征峰红移至 1709 cm^{-1} 。不仅如此,在 565 cm^{-1} 处出现了 Fe—O 伸缩振动峰,推测是铁纳米颗粒和树脂载体中的酯基发生相互作用导致^[22],这也进一步使纳米颗粒更好的分散到树脂孔道内部。

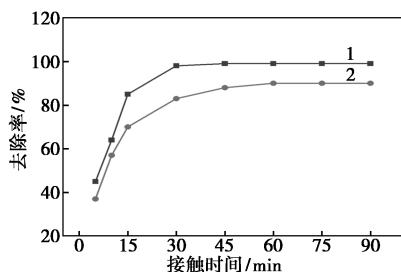


1—nZVI@HTGL; 2—HTGL

图 2 HTGL 和 nZVI@HTGL 树脂的红外光谱图

2.2 接触时间对树脂吸附 Cr(VI) 和 As(III) 的影响

图 3 展示了接触时间对 nZVI@HTGL 树脂吸附 Cr(VI) 和 As(III) 的影响可以看出,在前 30 min 中去除率快速增加,随后去除率逐渐放缓直至达到平衡,但是对 2 种金属离子的吸附平衡时间有一定的差异。最终 nZVI@HTGL 树脂对 Cr(VI) 的吸附在 30 min 达到平衡,而对 As(III) 的吸附在 60 min 左右达到吸附平衡。这种差异可能与铁纳米颗粒对两种金属离子的吸附机理不同导致,具体情况将在 2.3 章节中讨论。



1—Cr(VI); 2—As(III)

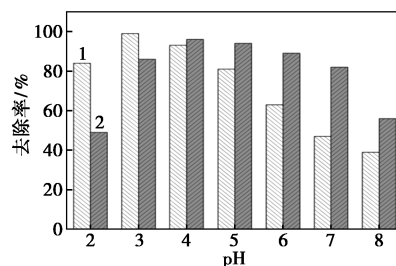
图 3 接触时间对 nZVI@HTGL 树脂吸附 Cr(VI) 和 As(III) 的影响

吸附条件: pH=3 的水溶液, 2 种金属离子浓度同为 200 mg/L , 固液比: 20 mg/mL 。

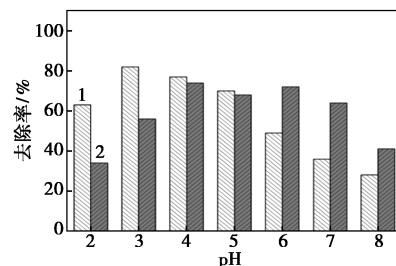
2.3 酸度对树脂吸附 Cr(VI) 和 As(III) 的影响

从酸度对吸附的影响可以看出, nZVI@HTGL

树脂对 Cr(VI) 和 As(III) 的效果受酸度影响很大,如图 4 所示。对于 Cr(VI) 的吸附在 pH 为 3 的时候吸附效果达到最佳,去除率可达 99%。在 pH 接近中性的时候去除效果相对最差。这是因为铁纳米颗粒对 Cr(VI) 去除过程包括还原和共沉淀。在酸性条件下,由于大量的 H^+ 的存在, nZVI 的腐蚀速率较快, nZVI 的钝化层溶解变薄,暴露了更多的 nZVI 的反应位点,同时抑制了材料表面的沉积。此外,反应生成的 Fe(II) 也有利于 Cr(VI) 的还原。但是在中性或弱碱性环境下,由于 H^+ 数量的减少, nZVI 反应形成的铁氧化物和 Cr(III) 氧化物/氢氧化物会渐渐沉积在纳米颗粒的表面,形成的钝化层会降低反应活性位点^[23-24]。作为对比,吸附树脂对 As(III) 吸附的最佳酸度比较接近,在 pH 为 4 的时候去除率最高为 98%。此外,对 As(III) 去除在更为更广酸度范围内都具有优异的去除率(pH 为 3~6)。当 pH 为 8 的条件下,去除率相对最低。这是因为 nZVI@HTGL 对 As(III) 的吸附机理是由于纳米零价铁与水中的 O_2 在酸性条件下产生 H_2O_2 和 Fe(II)^[25], 两者形成芬顿反应,同时产生羟基自由基。反应过程中产生的 Fe(III) 可 nZVI 与反应产生源源不断的 Fe(II), 维持芬顿反应,从而导致 As(III) 的持续氧化^[26]。同时, As(III) 被羟基自由基氧化成 As(V), As(V) 与 Fe 的络合作用强于 As(III), 这也促进了



(a) 单一体系的 Cr(VI) 和 As(III) 溶液



(b) 二元体系 Cr(VI) 和 As(III) 混合溶液

1—Cr(VI); 2—As(III)

图 4 pH 对 nZVI@HTGL 树脂吸附 Cr(VI) 和 As(III) 的影响

吸附条件: 2 种金属离子浓度同为 200 mg/L , 固液比为 20 mg/mL 。

对 As(Ⅲ) 的吸附,二者相互协同,大大提高了对 As(Ⅲ) 的吸附效果。而当 pH 过高的时候,生成的大量沉淀物会覆盖到纳米粒子上阻碍反应的进行。此外,考虑到 2 种重金属离子可能在半导体废水中同时存在的可能性,也考察了自制树脂在二者混合溶液中的吸附情况[图 4(b)]。可以看出 2 种金属离子存在的竞争效应,对比单一的体系二者的去除率都发生下降,且 As(Ⅲ) 被影响的程度更大。推测可能是二元体系中 Cr(VI) 的存在影响了芬顿反应产生 H_2O_2 ,进而对 As(Ⅲ) 的吸附影响更大。

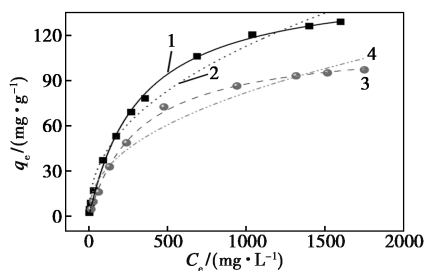
2.4 nZVI@HTGL 树脂对 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的吸附等温线研究

为了进一步探究 nZVI@HTGL 树脂吸附 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的最大饱和吸附量(q_{max})及其作用机制,分别采用最常用的 Langmuir[式(3)]和 Freundlich[式(4)]等温吸附模型,利用 Origin 软件对吸附数据进行等温线拟合,拟合结果如图 5 所示,相应的拟合方程如式(3)、(4)所示。

$$C_e/q_e = (1/q_{max}) \cdot C_e + 1/q_{max} K_L \quad (3)$$

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

其中, q_e 和 q_{max} 分别为平衡时刻的吸附量和最大吸附量,mg/g; C_e 为平衡时水相中金属离子的浓度,mg/L; K_L 和 K_F 分别为吸附模型的平衡常数; n 为经验参数。



1—Langmuir—Cr(VI); 2—Freundlich—Cr(VI);
3—Langmuir—As(Ⅲ); 4—Freundlich—As(Ⅲ)

图 5 nZVI@HTGL 树脂对 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的等温线拟合曲线

吸附条件:2 种金属离子浓度各为 200 mg/L,固液比为 20 mg/mL。

随着金属离子浓度的不断增加,nZVI@HTGL 树脂对 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 吸附量也随之快速增大,当增加到一定程度后趋于平衡。等温吸附模型中的 K_L 、 q_{max} 、 n 、 K_F 和 R^2 等相关参数列于表 2 中。通过模型拟合出 nZVI@HTGL 对 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的饱和吸附量分别于 155 mg/g 和 115 mg/g。此外,nZVI@HTGL 树脂的对两种金属离子吸附过程更符合

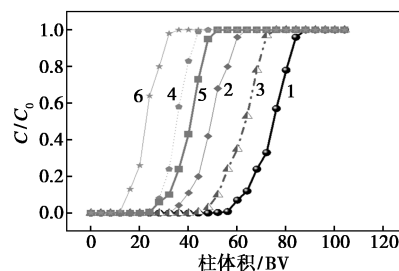
Langmuir 等温吸附模型(R^2 值更接近于 1)。这表明树脂对 2 种金属离子的吸附均为单分子层的化学吸附过程,是通过内部负载的零价铁纳米颗粒与金属离子的相互作用实现的。为了进一步证明对 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的吸附是内部的纳米颗粒发挥作用,采用了没有负载纳米颗粒的树脂载体对 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 进行吸附研究。结果表明,仅有树脂载体对两种金属离子几乎均不吸附,这也进一步证明了上述的结论。

表 2 nZVI@HTGL 树脂吸附等温线拟合模型参数

	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$q_{max}/$ (mg·g ⁻¹)	$K_L/$ (L·mg ⁻¹)	R^2	n	$K_F/(mg^{1-n}·$ $L^n·g^{-1})$	R^2
Cr(VI)	155	0.03	0.998	5.47	2.43	0.974
As(Ⅲ)	115	0.02	0.997	4.04	2.28	0.957

2.5 流速对 nZVI@HTGL 树脂柱吸附 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的影响

为了进一步评价所合成的 nZVI@HTGL 树脂在实际场景中的应用潜力,除静态吸附实验外,还需通过动态柱实验考察其对料液中 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的吸附分离效果。由于动态处理过程中流速对金属离子的去除效果影响显著,研究了室温条件下,以 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 浓度均为 200 mg/L 的混合溶液为处理对象,考察了 2.0、4.0 BV/h 和 8.0 BV/h 3 种流速对 2 种离子穿透曲线的影响,结果如图 6 所示。可以看出随着流速的快速增加,对应的穿透体积和饱和体积也越来越小,如表 3 所示。此外,根据计算得到的 3 个流速条件下的动态饱和吸附容量可知,对比静态的饱和吸附容量,在二元 Cr(VI) 和 As(Ⅲ) 的混合溶液的动态吸附过程中,饱和吸附容量发生了显著的降低(表 3)。不仅如此,可以看出在混合溶液竞争吸附的场景下对 As(Ⅲ) 吸附的影



1—2 BV/h—Cr; 2—2 BV/h—As; 3—4 BV/h—Cr;
4—4 BV/h—As; 5—8 BV/h—Cr; 6—8 BV/h—As

图 6 流速对 nZVI@HTGL 树脂树脂穿透曲线的影响

吸附条件:2 种金属离子浓度各为 200 mg/L。

表 3 nZVI@HTGL 树脂在不同流速下对应的穿透数据

	流速/(BV·h ⁻¹)					
	2.0		4.0		8.0	
穿透体积/BV	Cr:52	As:36	Cr:44	As:28	Cr:24	As:12
饱和体积/BV	Cr:84	As:60	Cr:72	As:42	Cr:48	As:32
饱和吸附量/(mg·g ⁻¹)	Cr:82	As:56	Cr:74	As:43	Cr:47	As:30

响更大,对 Cr(VI) 的影响相对较小。这可能与 nZVI@HTGL 树脂对 Cr(VI) 和 As(III) 吸附机理的差异造成的。综合考虑过柱效率等因素,认为 4.0 BV/h 左右的流速为该体系下的最佳流速,此时, Cr(VI) 和 As(III) 的动态饱和吸附容量分别为 74 mg/g 和 43 mg/g。

3 结论

本文系统地研究了通过真空灌注—原位还原法制备的 nZVI@HTGL 复合吸附材料对半导体废水中典型高毒性重金属离子 Cr(VI) 和 As(III) 的吸附性能。通过 SEM、TEM 和孔结构分析证明了 nZVI@HTGL 树脂的成功制备,且纳米颗粒分散效果较好。静态吸附于结果表明,nZVI@HTGL 树脂对 Cr(VI) 比 As(III) 具有更快的吸附动力学时间。nZVI@HTGL 对 Cr(VI) 和 As(III) 的最佳吸附 pH 分别为 3 和 4,对应的去除效率分别可以达到 99% 和 98%。此外,吸附过程都遵循 Langmuir 模型的单分子层吸附,对 Cr(VI) 和 As(III) 的静态饱和吸附容量分别为 155 mg/g 和 115 mg/g。在动态柱分离实验中,以 4.0 BV/h 的流速条件下,nZVI@HTGL 对 2 种金属离子的混合溶液的动态吸附效果相对最好,对应的吸附容量分别为 74 mg/g 和 43 mg/g。综上所述,nZVI@HTGL 复合树脂解决了纳米颗粒容易团聚的问题,且展现出良好的工程应用前景,可作为小规模工业废水深度处理的潜在技术方案。

参考文献

- [1] Iyer S, Deshmukh S M, Tapre R W. Review on removal of heavy metals from industrial effluents by adsorption[J]. Reviews in Inorganic Chemistry, 2025, 45(3): 479–496.
- [2] Ji H, Wang H, Yang Q, et al. Simultaneous removal of Cr(VI), Cd(II) and As(III) in groundwater by ZVI-biochar based composite: Synergy, performance and mechanism[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 201: 107460.
- [3] 邱立萍, 莫晓丹. 砷污染处理的工业应用研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(9): 29–31.
- [4] 陈胜利, 石小琰, 闵伟. 电子半导体制造业废水处理中的膜分离技术应用研究[J]. 电子元器件与信息技术, 2025, 9(8): 40–43.
- [5] 张瑞敏, 李城玥, 刘雪雨, 等. 负载型纳米零价铁对水中 Cr(VI)

的去除[J]. 广州化工, 2025, 53(19): 138–141.

- [6] 王湖坤, 贺倩, 韩木先. 粉煤灰/壳聚糖复合材料制备及处理含重金属工业废水的研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(4): 362–369.
- [7] 李华夏, 林毅, 周小斌, 等. 生物炭负载纳米零价铁去除废水中重金属的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(3): 787–793.
- [8] 王家雷, 潘江, 潘文秀, 等. 零价铁对废酸中铬去除效果的影响因素研究[J]. 山西化工, 2025, 45: 247–252.
- [9] Kanel S R, Manning B, Charlet L, et al. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1291–1298.
- [10] Wang Z, Chen G, Wang X, et al. Removal of hexavalent chromium by bentonite supported organosolv lignin-stabilized zero-valent iron nanoparticles from wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 267: 122009.
- [11] 薛天明, 崔立莉, 蓝漫玉, 等. 超高交联聚苯乙烯树脂的功能化修饰与废水处理应用[J]. 精细化工, 2025, 42(6): 67–69.
- [12] 刘佩佩, 罗汉金, 方伟. 石墨烯/二氧化硅负载纳米零价铁对 As(III) 的去除[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3607–3615.
- [13] Wang Z, Su D, Luo T, et al. An efficient NTAamide(n-oct) extraction resin for high-purity thorium preparation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17: 58256–58269.
- [14] 唐慧, 韩梦薇, 高振华, 等. 聚氨酯泡沫负载纳米零价铁的制备及其去除水中 Cr(VI)、Cu(II) 的性能研究[J]. 防化研究, 2024, 6(6): 35–40.
- [15] 刘洋, 余薇薇, 陈士凌, 等. 负载型纳米零价铁处理水中新污染物的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2025, 53(9): 248–255.
- [16] 王源, 杜琼, 张曼, 等. 树脂基纳米零价铁对水中 As(III) 和 Sb(III) 去除的比较研究[J]. 山东化工, 2019, 48(1): 193–195.
- [17] 林雪莹, 杨宇航, 李冰, 等. 树脂基纳米 FeOOH 复合材料去除 Cr(VI) 性能研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(7): 67–72.
- [18] Toli A, Varouxaki A, Mystioti C, et al. Green synthesis of resin supported nanoiron and evaluation of efficiency for the remediation of Cr(VI) contaminated groundwater by batch tests[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101(6): 711–717.
- [19] Toli A, Mystioti C, Xenidis A, et al. Continuous flow process for Cr(VI) removal from aqueous solutions using resin supported zero-valent iron[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, 106(3): 409–414.
- [20] 王峰, 谭祥鹏, 廖斌, 等. 纳米零价铁修复土壤重金属污染研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1257–1263.
- [21] Wang Z, Wang J, Zhu L, et al. Scalable Fe@FeO core-shell nanoparticle-embedded porous wood for high-efficiency uranium(VI) adsorption[J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 144709.
- [22] Wei S, Yi Z, Xu J. Preparation and properties of poly(acrylic acid-co-styrene)/Fe₃O₄ nanocomposites[J]. Journal of Polymer Research, 2010, 18: 125–130.
- [23] Cao M, Zhang Y. Reductive sequestration of Cr(VI) by phosphorylated nanoscale zerovalent iron[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 352: 119987.
- [24] Sun Y, Lyu H, Gai L, et al. Biochar-anchored low-cost natural iron-based composites for durable hexavalent chromium removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146604.
- [25] Kim H, Lee H, Lee D, et al. Activation of hydrogen peroxide by a titanium oxide supported iron catalyst: Evidence for surface Fe(IV) and its selectivity[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(23): 15424–15432.
- [26] 宋可鑫. 石墨烯化炭负载纳米零价铁对水中砷和铬的去除[D]. 武汉: 武汉大学, 2024. ■