

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.077

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Al/Cu 双金属网快速去除水中 Cr(VI) 的研究

孙东^{1,3}, 沈莉萍², 张志鹏^{1,3}, 曹楠^{1,3}, 熊亭亭², 龚正君²

(1. 四川省地质矿产勘查开发局 成都水文地质工程地质中心, 成都 610081; 2. 西南交通大学 地球科学与环境工程学院, 成都 611756; 3. 四川省环境保护地下水污染防治工程技术中心, 成都 610081)

摘要:随着铬工业化利用的发展, 铬污染问题日益严峻。基于金属网易分离的优势, 采用化学沉积法制备 Al/Cu 双金属网材料, 实现对 Cr(VI) 的快速去除, 并通过静态试验系统优化了反应温度、溶液 pH 值、Al/Cu 双金属网投加量等条件。对 Al/Cu 双金属网材料进行表征, 发现 Cu 涂覆呈现疏松的珊瑚状颗粒原位生长在铝网表面; Cr(VI) 去除的静态试验表明, 在较大的 pH 值(3.0~9.0) 范围内 Al/Cu 双金属网对 Cr(VI) 的去除率可达到 90% 以上; 当 Al/Cu 双金属网的投加量为 3 片、Cr(VI) 初始浓度 5 mg/L、反应温度 40 °C 时, 对水中 Cr(VI) 的去除效果最佳。机理分析表明: Al/Cu 双金属网表面形成大量的电偶原电池, 促进 Al⁰ 的腐蚀, 释放电子将 Cr(VI) 还原为 Cr(III); 双金属网表面 [H]_{abs} 的产生进一步促进对 Cr(VI) 的还原, 生成 Cr(OH)₃ 或以絮凝物的形式沉积在双金属网表面, 达到从水溶液中去除 Cr(VI) 的目的。易分离的 Al/Cu 双金属网有助于实现地下水等水体中 Cr(VI) 的快速去除, 具有良好的工程应用前景。

关键词: 化学沉积法; 铝铜双金属网; 六价铬; 废水处理

中图分类号: X703.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2021)06-0180-07

Study of rapid removal Cr(VI) in water based on Al/Cu bimetallic mesh

SUN Dong^{1,3}, SHEN Liping², ZHANG Zhipeng^{1,3}, CAO Nan^{1,3}, XIONG Tingting², GONG Zhengjun²

(1. Chengdu Center of Hydrogeology and Engineering Geology, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Chengdu 610081, P. R. China; 2. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, P. R. China; 3. Engineering and Technology Center of Groundwater Pollution Control for Environmental Protection in Sichuan, Chengdu 610081, P. R. China)

Abstract: With the development of industrial utilization of chromium, the problem of chromium pollution is becoming more and more serious. Based on the advantages of easy separation of metal mesh, Al/Cu bimetallic mesh materials were prepared by chemical deposition method to realize the rapid removal of Cr(VI). Thereaction temperature, solution pH, Al/Cu bimetallic dosing quantity and other conditions were optimized by static test system. The Al/Cu bimetallic mesh material was characterized. It was found

收稿日期: 2021-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(21777131); 中央高校基本科研业务费专项资金(A0920502052001-6)

作者简介: 孙东(1982-), 男, 高级工程师, 博士生, 主要从事地下水污染防治研究, E-mail: sundong2003@126.com.

龚正君(通信作者), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: gongzhengjun@126.com.

Received: 2021-02-09

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 21777131); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. A0920502052001-6)

Author brief: SUN Dong (1982-), senior engineer, PhD candidate, research interests: groundwater pollution prevention and control, E-mail: sundong2003@126.com.

GONG Zhengjun (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: gongzhengjun@126.com.

that the loose coral-like particles of Cu coating grew on the surface of the Al mesh in situ. The static test of Cr(VI) removal showed that the removal rate of Cr(VI) by Al/Cu bimetallic network can reach more than 90% in a wide pH range of 3.0~9.0. When the dosage of Al/Cu bimetallic network was 3 pieces, the Cr(VI) initial concentration was 5 mg/L, and the reaction temperature was 40 °C, the removal effect of Cr(VI) in water worked best. Mechanism analysis showed that a large number of galvanic cells were formed on the surface of Al/Cu bimetallic network to promote Al⁰ corrosion and release electrons to reduce Cr(VI) to Cr(III). The formation of [H]_{abs} on the surface of bimetallic mesh further promoted the reduction of Cr(VI) to Cr(OH)₃ or deposits in the form of flocs on the surface of bimetallic network to remove Cr(VI) from aqueous solution. The easily separated Al/Cu bimetallic mesh is helpful for the rapid removal of Cr(VI) in groundwater and other water bodies, and has a good prospect of engineering application.

Keywords: chemical deposition; aluminum copper bimetallic mesh; hexavalent chromium; wastewater treatment

Cr(VI)是一种有毒重金属形态^[1],具有高毒性、高可溶性、极易迁移性和不可生物降解性^[2],甚至有诱发癌症、致突变和致畸等广泛的危险特性^[3],其在冶金、电镀和皮革等工业领域被广泛应用并排入环境中,给人类生存带来极大的威胁^[4]。目前已采用各种方法从水体中去除Cr(VI),如化学沉淀、吸附、膜过滤和光催化还原^[5-6]等。其中,吸附和化学还原的协同作用被认为是最经济有效的方法之一,因为它操作简单、无污泥、可再生,且对Cr(VI)具有更高效的去除效果^[7]。而且由于铁基吸附剂具有较高的吸附能力和还原活性,被广泛地用于处理废水中的有毒污染物^[8]。金属网作为一种工程材料,在矿山、冶金、建筑、药材、家电等行业均有应用,在铜网上实现超疏水性质,使铜网具有与荷叶类似的自清洁性能,将减少繁琐的人工清洗,并可将其应用于油水分离的工艺流程^[9]。基于微米级Fe/Cu双金属成功对水中Cr(VI)高效、快速地去除的成果^[1],以置换反应为基础,在工业级铝网上负载上铜以制备Al/Cu双金属网,达到无须振荡或搅拌、金属网易回收、反应后溶液澄清的目的。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器设备

1.1.1 试验材料 工业级铝网(97.258%)、重铬酸钾、五水合硫酸铜、氢氧化钠、异丙醇、丙酮、无水乙醇、氢氧化钠、硫酸、盐酸、硫酸钠、二苯碳酰二肼等,所有化学试剂均为分析纯,Cr(VI)标准溶液购于国家标准物质网。所需试剂无须进一步纯化,试验过程所用水皆为去离子水。

1.1.2 仪器设备 扫描电子显微镜(JSM-7500F,日本电子公司)用于观察双金属网材料表面形貌;能

量色散型X射线荧光仪(EDX-7000,日本岛津公司)用于检测材料元素组成;紫外可见分光光度计(UV-8000,上海元析仪器有限公司)用于六价铬离子浓度的测定;酸度计(雷磁pHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司)用于测定溶液的酸碱度;超声波清洗机(GT-D9,唯能超声设备有限公司)用于铝网预处理等。

1.2 Al/Cu双金属网材料制备

1.2.1 铝网的预处理 把铝网剪成3 cm×3 cm大小,并称其重量(约0.22 g);为了去除金属网表面的氧化物等杂质,依次将铝网放入异丙醇、丙酮、无水乙醇以及去离子水中分别超声15 min,再用1 mol/L的盐酸浸泡2 min,取出后,用去离子水冲洗干净,晾干备用^[9]。

1.2.2 Al/Cu双金属网的制备 将处理好的铝网放入饱和硫酸铜溶液中,并加入0.5 mL 1 mol/L的盐酸溶液,反应5 min后立即捞起。用大量去离子水清洗,放到烘箱中于40 °C烘干,即得Al/Cu双金属网,密封保存备用。Al/Cu双金属网的制备及对Cr(VI)的去除流程如图1所示。

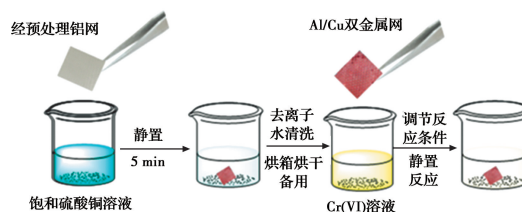


图1 Al/Cu双金属网的制备及其去除水中Cr(VI)
Fig. 1 The preparation of Al/Cu bimetallic mesh and removing Cr(VI)

1.3 试验方法

试验以Cr(VI)为模拟水样,在静态吸附试验中采用单因素试验的方法考察Al/Cu双金属网材料

的投加量、Cr(VI)初始浓度、溶液 pH 值、反应温度以及常见阴、阳离子的干扰等因素对 Cr(VI)吸附效果的影响,溶液中残余 Cr(VI)的浓度测定采用中国标准(GB 7467—87)。试验中的温度采用水浴加热的方式达到,试验中的 pH 值采用 1+9 稀硫酸或 5 mmol/L 的氢氧化钠溶液调节 Cr(VI)的初始 pH 值^[1]。

1.4 动力学反应

Al/Cu 双金属网对 Cr(VI)的还原速率可以用伪一级动力学反应来描述,其动力学的表达式见式(1);Al/Cu 双金属网对 Cr(VI)的去除率可以用式(2)来描述。

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

$$\text{Cr(VI) 的去除率}(\%) = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (2)$$

式中: C 为 t 时刻的 Cr(VI)浓度; C_0 为初始 Cr(VI)浓度; k_{obs} 为伪一级动力学还原常数; t 为反应时间。

2 结果与讨论

2.1 Al/Cu 双金属网材料表征

利用扫描电子显微镜和能量色散型 X 射线荧光分析(EDX)对 Al/Cu 双金属网的表面元素组成和形貌进行表征,结果如图 2、图 3 所示。从图 2 可以看出,大量的 Cu 覆盖在 Al 网表面,且负载在铝网上的 Cu 呈疏松的珊瑚状。同时,对铝网和 Al/Cu 双金属网进行了 X 射线荧光能谱扫描,结果如图 3 所示,工业用铝网表面主要成分是 Al,含量为 97.258%。Al/Cu 双金属网表面成功负载了 Cu,金属网表面的主要成分为: Cu (91.511%)、Al(7.516%)。这个结果与扫描电子显微镜的结果均证明了 Al/Cu 双金属网的成功制备,并且疏松的表面结构使得 Al/Cu 双金属网的比表面积更大,有利于其对水中 Cr(VI)的去除。

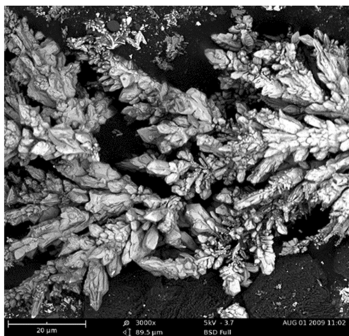


图 2 Al/Cu 双金属网的扫描电子显微镜图

Fig. 2 Scanning electron microscope of Al/Cu bimetallic mesh

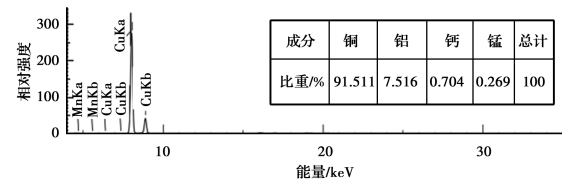


图 3 Al/Cu 双金属网的电子能谱图

Fig. 3 EDX images of Al/Cu bimetallic mesh

2.2 Al/Cu 双金属网对 Cr(VI)的吸附性能影响

2.2.1 不同材料金属网对水中 Cr(VI)去除的影响

在金属表面镀上另一种还原电位高的金属,形成双金属颗粒后,双金属颗粒在反应过程中充当原电池,电偶腐蚀会加速反应速率^[10]。研究发现,双金属系统中污染物的减少主要发生在过渡金属添加剂的表面^[11]。由于纳米铁基材料表面容易形成氧化膜,会阻碍污染物与纳米铁材料接触,因此,为了克服这一缺陷,常常需要加入柠檬酸等,来增强 Fe/Cu 双金属的稳定性。且 Al/Cu($E^0 = 1.32 \text{ V}$) > Fe/Cu($E^0 = 0.788 \text{ V}$),较大的标准电位使得 Al/Cu 双金属网具有更高的电子云密度和还原性能。基于此,试验考察了同等质量(0.22 g、9 cm²)的铜网、铝网和制得的 Al/Cu 双金属网在 40 °C、30 mL、5 mg/L 的 Cr(VI)溶液中反应 4 h,每隔一定时间取样,检测结果如图 4(a)所示。在同等试验条件下,单纯的铝网和铜网对水中 Cr(VI)去除率低,约为 5%,几乎没有去除效果;而 Al/Cu 双金属网在 3 h 时对水中 Cr(VI)的去除率可达到 90%以上,4 h 时对其取样检测发现,溶液中未检出残留的 Cr(VI)。如图 4(b)所示,不同材料金属网对 Cr(VI)的还原速率均采用伪一级反应动力学描述,其中 Al/Cu 双金属的相关系数(R^2)为 0.975 7;单纯的铝网和铜网的 k_{obs} 分别为 0.000 3、0.000 4 min⁻¹,而 Al/Cu 双金属网的 k_{obs} 比前两者的值增加了约 35 倍。综上所述,与 Cu 网、Al 网相比,Al/Cu 双金属网的反应活性明显增强。

2.2.2 初始 Cr(VI)浓度对水中 Cr(VI)去除的影响

如图 5 所示,探究了 Al/Cu 双金属网在不同初始 Cr(VI)浓度下去除水中 Cr(VI)的影响。将 0.22 g (9 cm²)的 Al/Cu 双金属网投加到 30 mL 不同浓度的 Cr(VI)溶液中,其对 Cr(VI)的去除效果随着 Cr(VI)的浓度的增加而去除效果逐渐下降。当初始 Cr(VI)浓度为 5 mg/L 时,24 h 的去除率可高达 90%以上;10 mg/L 时,24 h 去除率能达到 80%左右;20 mg/L 时,24 h 去除率为 70%左右。同时,随着初始 Cr(VI)浓度从 5 mg/L 增加到 20 mg/L, k_{obs} 从 0.102 5 min⁻¹ 减至 0.040 8 min⁻¹。这一现象可

以解释为,当初始 Cr(VI)浓度增加时,该还原剂表面上产生更多的中间体占据催化中心或与原始污染物竞争催化中心^[12]。考虑到反应时长以及后续试验,试验选取 5 mg/L 为初始 Cr(VI)浓度。

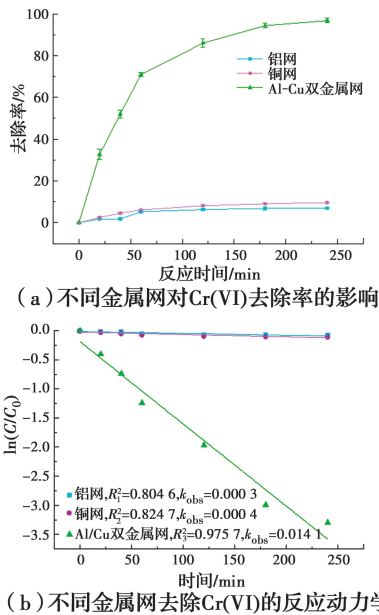


图 4 不同金属网对 Cr(VI) 的去除率的影响及其反应动力学
Fig. 4 Different metal mesh effect on Cr(VI) removal and the reaction kinetics

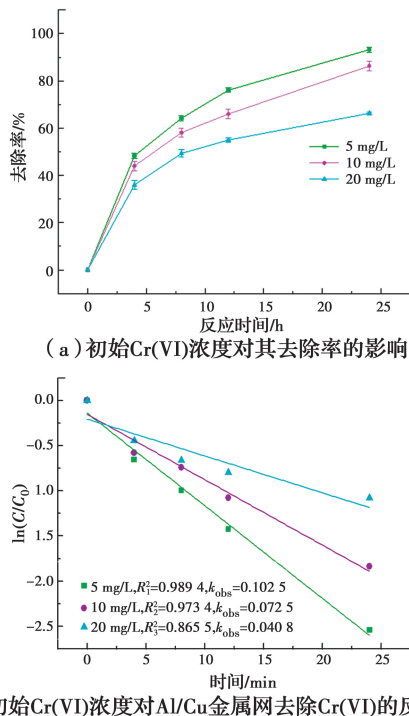


图 5 不同初始 Cr(VI) 浓度对其去除率的影响及其反应动力学
Fig. 5 Initial concentration of Cr(VI) for the removal of Cr(VI) and the reaction kinetics

2.2.3 pH 值对水中 Cr(VI) 去除的影响 如图 6 所示,探究了 Al/Cu 双金属网在不同 pH 值下对

Cr(VI)去除效果的影响。研究结果表明,当 pH 值为 3.0 时,其还原速率常数最大(0.225 3 min⁻¹),这一现象可以解释为^[12]:当溶液在酸性条件下,充足的 H⁺可以促进 Cr(VI)向 Cr(III)的转换(式(3))。随着 pH 值的增加,使 Cr₂O₇²⁻向 CrO₄²⁻转化,起着对Cr(VI)的固定作用(式(4))。反应过程中形成的Cr(OH)₃沉淀将覆盖双金属网的活性中心,或影响金属网表面之间的传质速率,以抑制对Cr(VI)的还原作用^[13]。

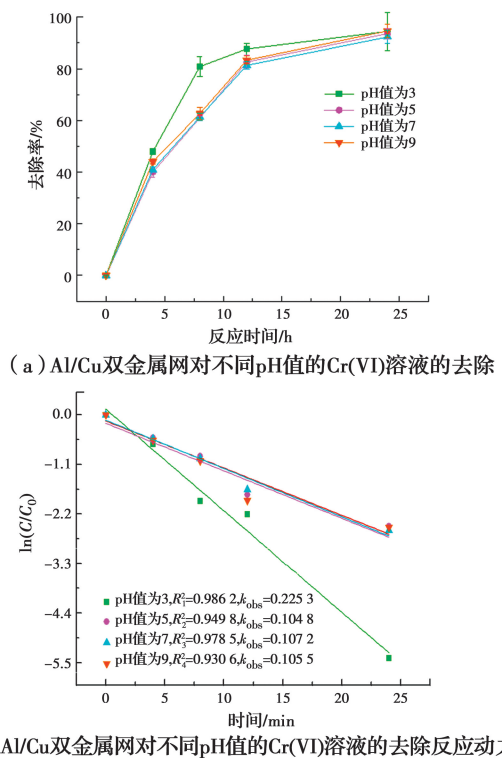
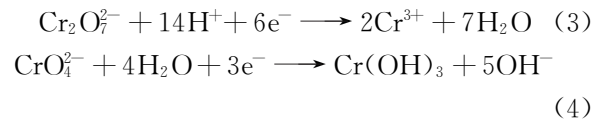
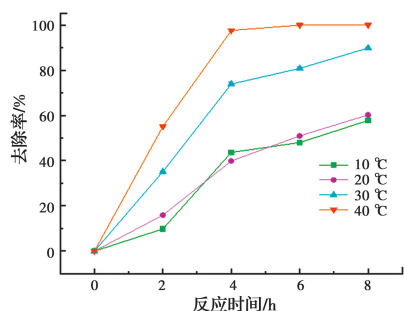


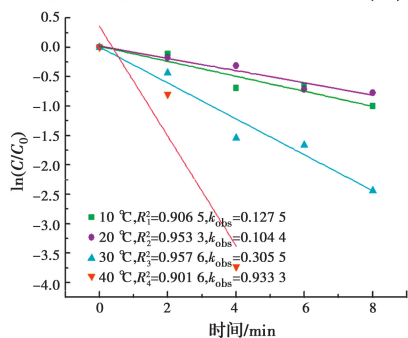
图 6 Al/Cu 金属网对不同 pH 值的 Cr(VI) 溶液的去
除及其反应动力学
Fig. 6 Al/Cu bimetallic mesh for the removal of Cr(VI) solution with different pH and the reaction kinetics

双金属对 Cr(VI)的去除率虽在 pH 值为 3.0 时较高,但是在 pH 值为 3.0~9.0 的范围中,均符合伪一级动力学模型,其相关系数 R² 均大于 0.930 6,在 24 h 内对 Cr(VI)的去除效率均达到 90%。这一结果与 Fu 等^[14]发现的 Fe/Al 双金属体系在较大 pH 值范围对去除 Cr(VI)有良好的适应作用类似。因此,后续试验不对初始 Cr(VI)溶液进行 pH 值调节,采用原始 pH 值为 7.6 的 Cr(VI)溶液进行试验^[1],这也使双金属网应用于实际工程中的前处理过程更简单、经济。

2.2.4 反应温度对水中 Cr(VI) 去除的影响 图 7 为不同反应温度(15~45 °C)对 Al/Cu 双金属网去除 Cr(VI) 的影响比较图。结果表明,随着温度升高(10~40 °C)去除率也逐渐上升, k_{obs} 值也从 0.104 4 min^{-1} 增加到 0.933 3 min^{-1} ,且相关系数均大于 0.901 6,符合伪一级动力学模型。当温度在 30 °C 时,其 8 h 去除率在 90% 左右,其 k_{obs} 值是 20 °C 时的 3 倍左右。当温度为 40 °C 时,其 k_{obs} 值较 30 °C 时提高了 3 倍,大大促进了反应速率,使得 4 h 就能完全去除水中 Cr(VI)。因此,提高反应温度对 Al/Cu 双金属网去除 Cr(VI) 过程有一定促进作用^[1]。



(a) 不同反应温度对 Al/Cu 双金属网去除 Cr(VI) 的影响



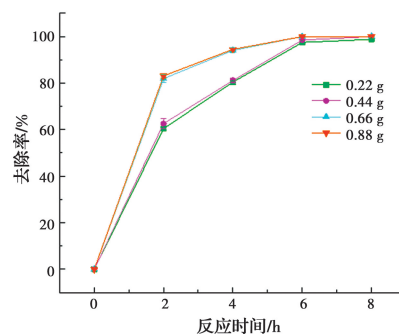
(b) 不同反应温度对 Al/Cu 双金属网去除 Cr(VI) 的反应动力学

图 7 不同温度对 Al/Cu 金属网去除 Cr(VI) 的影响及其反应动力学

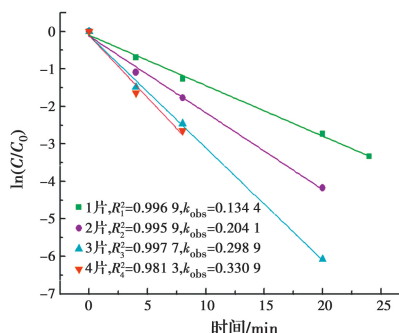
Fig. 7 Al/Cu bimetallic mesh for the removal of Cr(VI) solution with different temperature and the reaction kinetics

2.2.5 投加量对水中 Cr(VI) 去除的影响 还原剂的添加量通常会严重影响污染物的处理效率^[15]。如图 8(a) 所示,探究了 Al/Cu 双金属网投加量对水中 Cr(VI) 去除效果的影响。试验结果表明,Al/Cu 双金属网对水中 Cr(VI) 去除效果随着投加量的增加而增加,且常温下 8 h 就能达到 90% 以上的去除率。因此,增加 Al/Cu 双金属网的投加量可以有效地减少水中 Cr(VI) 去除时间。图 8(b) 显示了不同投加量的 Al/Cu 双金属网对水中 Cr(VI) 的伪一级动力学模型,相关系数 R^2 均大于 0.981 3,且随着投加量从 0.22 g 增加到 0.88 g, k_{obs} 值从 0.134 4 增加到 0.330 9,表明在相同条件下,可以通过提高 Al/Cu

双金属网投加量来增加对 Cr(VI) 的还原速率(k_{obs})。该结果可解释为:提高 Al/Cu 双金属网的投加量,双金属网的总表面积和活性中心增加,为 Cr(VI) 的去除提供了更多的活性位点^[14]。



(a) Al/Cu 双金属网的投加量对去除 Cr(VI) 的影响



(b) Al/Cu 双金属网的投加量对去除 Cr(VI) 反应动力学

图 8 Al/Cu 双金属网的投加量对去除 Cr(VI) 的影响及其反应动力学

Fig. 8 The amount of Al/Cu bimetallic mesh for the removal of Cr(VI) and the reaction kinetics

2.3 Al/Cu 双金属网的应用

如图 9 所示,为了探究 Al/Cu 双金属网在实际应用中的效果,选取超纯水、湖水、自来水以及铬鞣废水作为实际应用模拟水体。试验结果表明:除铬鞣废水外,Al/Cu 双金属网在湖水、自来水和超纯水中对 Cr(VI) 的去除效果均较好,去除率可达 85% 以上。在铬鞣废水中的去除率较低,造成这种现象的原因可能是,在鞣制过程中阴、中性电荷的铬配合物转化为阳铬配合物与胶原基团反应,脱落的铬显阳离子性质,废水中残留的有机复鞣废液和阴离子染液中的活性基团能够与铬配合物进行配位,形成配键结合,可与有机酸盐,如醋酸盐、甲酸盐、苯二甲酸盐、亚硫酸盐、铵盐等作用,也可与硫酸化油、阴离子表面活性剂等作用,生成结构复杂的铬配合物体系。因此,制革含铬废水成分复杂,不利于双金属原电池效应发挥^[16]。

此外,如图 10 所示,将 Al/Cu 双金属网进行循环利用去除 Cr(VI),发现在循环使用 3 次后,双金属网对六价铬的去除仍在 80% 左右,表明 Al/Cu 双

金属网是一种可重复利用的环保型材料。同时,进行了水中常见的阴、阳离子对 Al/Cu 双金属网去除 Cr(VI)的影响的研究,如图 11 所示,发现各种阴、阳离子在最大允许浓度条件下对双金属网去除 Cr(VI)的影响较小。这也表明 Al/Cu 双金属网去除近自然水体中的重金属离子可行。

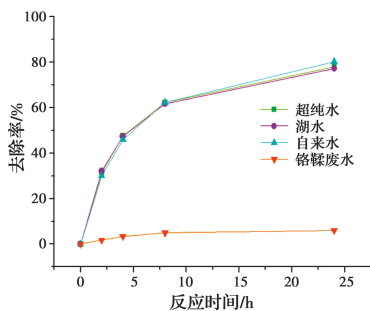


图 9 Al/Cu 双金属网在实际水体中的应用

Fig. 9 Application of bimetallic materials in actual water bodies

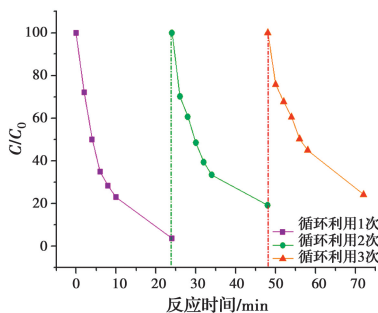


图 10 Al/Cu 双金属网的重复利用效果

Fig. 10 Reuse of Al/Cu bimetallic mesh

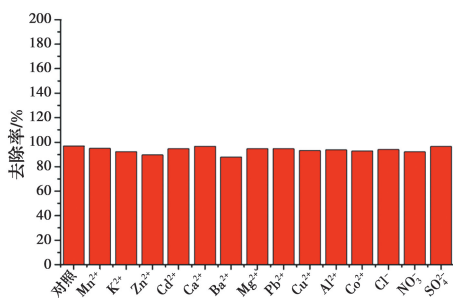


图 11 Al/Cu 双金属网的抗干扰性能

Fig. 11 Anti-jamming performance of Al/Cu bimetallic mesh

2.4 机理讨论

为了分析 Al/Cu 双金属网体系中沉积在铝网表面的金属成分(即 Cu)对 Cr(VI)去除的贡献,对比了 3 种材料(即铝网、铜网、Al/Cu 双金属网)的去除效果。由图 4 可知,在相同的试验条件下,Al/Cu 双金属网对 Cr(VI)的去除率(96.3%)远高于铝网(7%)、铜网(10%),且 Al/Cu 双金属网去除 Cr(VI)的 k_{obs} 值(0.0141 min^{-1})明显高于铝网(0.0003 min^{-1})和铜网(0.0004 min^{-1})。结果表明,镀层金

属 Cu 具有较强的催化反应活性,能够增强铝网的腐蚀,释放足够的电子,从而使 Al/Cu 双金属网材料的反应活性提高^[17]。Al/Cu 双金属网材料对 Cr(VI)的去除:Al/Cu 双金属网(0.0141 min^{-1})>铜网(0.0004 min^{-1})>铝网(0.0003 min^{-1})。

常见金属标准电位大小关系为^[18]: Pd/Pd^{2+} ($E^{\circ}=0.9510 \text{ V}$)> Cu/Cu^{2+} ($E^{\circ}=0.3419 \text{ V}$)> Fe/Fe^{2+} ($E^{\circ}=-0.447 \text{ V}$)> Al/Al^{3+} ($E^{\circ}=-1.66 \text{ V}$)。因此,Al/Cu 双金属网的标准电位差为:Al/Cu ($E^{\circ}=1.32 \text{ V}$),所以 3 种金属网对 Cr(VI)的反应活性趋势为:Al/Cu 双金属网>铜网>铝网,这可能是由于过渡金属添加剂的活性中心可以产生 $[\text{H}]_{\text{abs}}$,同时,堆积在铝网表面的 Cu 形成了大量的电偶电池,而标准电位差更大的双金属材料表现出更强的反应活性,改善了电子传输,从而达到对污染物的去除作用^[1,19]。对反应后的水溶液残余的 Cr(VI)浓度进行测量,结果表明,几乎未检出残余溶液中含有 Cr(VI)。这可能是 Al/Cu 双金属网将水中的 Cr(VI)还原为 Cr(III),其中部分 Cr 元素以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或其他络合物的形式沉积在双金属网表面。

综上所述,Al/Cu 双金属网对水中 Cr(VI)的去除机理可以解释为:生长在铝网表面的 Cu 层可形成大量的原电池,促进了 Al^0 的腐蚀,加速了对 Cr(VI)的还原,并形成高电子密度云,产生的 $[\text{H}]_{\text{abs}}$ 作用于 Cr(VI),同时,反应产生的 Cr(III)可能发生絮凝作用,产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀或以其他沉淀的形式沉积在 Al/Cu 双金属网表面。

3 结论

通过简单的置换反应在工业级 Al 网上成功地制备了微米尺寸的 Al/Cu 双金属网,既避免了纳米材料的缺陷,又提高了微米尺度铝网的反应活性。该双金属网具有易分离的优势,可实现对处理液的快速分离;且该双金属网的制备条件简单、制备时间短、成本较低。通过对 Al/Cu 双金属网去除水中 Cr(VI)的影响因素的探究表明:温度对反应的影响显著,温度越高,反应时间越短,反应越彻底,去除效果越好;pH 值对反应的影响较小,本材料可以在较大的 pH 值范围内高效地去除水中 Cr(VI);在一定浓度的 Cr(VI)溶液中,Cr(VI)的去除率随着投加量的增加而升高。当然,为了将 Al/Cu 双金属网更好地应用于实际工程,需进一步研究反应过程中释放的催化离子和相关催化活性在多个反应周期的使用。

参考文献:

- [1] 孙东, 沈莉萍, 张志鹏, 等. Fe/Cu 双金属可渗透反应墙体系对 Cr(VI) 的去除研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2020, 42(6): 165-171.
SUN D, SHEN L P, ZHANG Z P, et al. Research on the removal of hexavalent chromium by iron-copper bimetallic permeable reactive barrier system [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2020, 42(6): 165-171. (in Chinese)
- [2] WU X Y, LI C R, LV Z, et al. Positive effects of concomitant heavy metals and their redox states on hexavalent chromium removal in microbial fuel cells [J]. RSC Advances, 2020, 10(26): 15107-15115.
- [3] TAN H, WANG C, LI H, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-FeS coated humic acid complex in combination with Cr-resistant microflora [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125251.
- [4] SEYDI E, MAHZARI F, ZAREI M H, et al. Hexavalent chromium induced oxidative stress and toxicity on isolated human lymphocytes [J]. International Pharmacy Acta, 2020, 3(1): 3e1:1-7.
- [5] KIMBROUGH D E, COHEN Y, WINER A M, et al. A critical assessment of chromium in the environment [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999, 29(1): 1-46.
- [6] DEHGHANI M H, TAHER M M, BAJPAI A K, et al. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 344-352.
- [7] LIANG H X, SONG B, PENG P, et al. Preparation of three-dimensional honeycomb carbon materials and their adsorption of Cr (VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367: 9-16.
- [8] SUGASHINI S, BEGUM K M M S, RAMALINGAM A. Removal of Cr(VI) ions using Fe-loaded chitosan carbonized rice husk composite beads (Fe-CCRCB): Experiment and quantum chemical calculations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 208: 380-387.
- [9] 孔令豪, 陈新华, 张平余. 一步法制备磷铜网超疏水表面及其在油水分离中的应用[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 87-95.
KONG L H, CHEN X H, ZHANG P Y. Fabrication of superhydrophobic phosphor-copper mesh via one-step method and application in oil-water separation [J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 87-95. (in Chinese)
- [10] ZHU F, MA S Y, LIU T, et al. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 184-190.
- [11] DU J C, ZHANG C Y, PU H, et al. HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/superoleophilicity for durable oil/water separation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 573: 222-229.
- [12] CHENG Z H, FU F L, DIONYSIOU D D, et al. Adsorption, oxidation, and reduction behavior of arsenic in the removal of aqueous As(III) by mesoporous Fe/Al bimetallic particles [J]. Water Research, 2016, 96: 22-31.
- [13] LI W, CHEN C, ZHU J Y, et al. Efficient removal of aniline by micro-scale zinc-copper (mZn/Cu) bimetallic particles in acidic solution: An oxidation degradation mechanism via radicals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 482-491.
- [14] FU F L, CHENG Z H, DIONYSIOU D D, et al. Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range: Performance and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 298: 261-269.
- [15] ZHANG X, LIN Y M, CHEN Z L. 2, 4, 6-trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3): 923-927.
- [16] ANUPAM K, DUTTA S, BHATTACHARJEE C, et al. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(1): 135-143.
- [17] YUAN Y, YUAN D H, ZHANG Y H, et al. Exploring the mechanism and kinetics of Fe-Cu-Ag trimetallic particles for p-nitrophenol reduction [J]. Chemosphere, 2017, 186: 132-139.
- [18] BRANSFIELD S J, CWIERTNY D M, LIVI K, et al. Influence of transition metal additives and temperature on the rate of organohalide reduction by granular iron: Implications for reaction mechanisms [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76(3/4): 348-356.
- [19] LAI B, ZHANG Y H, CHEN Z Y, et al. Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 816-830.