

零价铁(ZVI)去除 Cu^{2+} 的特性及机制研究

陈玉伟, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084)

摘要: 研究了零价铁去除水溶液中铜离子的影响因素及动力学特性, 并利用 X 射线衍射(XRD)分析对反应机制进行了探讨. 结果表明, 当溶液中 Cu^{2+} 的浓度为 300 mg/L, 零价铁的用量为 1 g/L 时, Cu^{2+} 的去除率 > 99%. Cu^{2+} 的去除速度很快, 且反应前 30 min 零价铁去除 Cu^{2+} 的过程可以用一级反应动力学方程模拟. 零价铁去除 Cu^{2+} 的机制主要基于氧化还原反应, Cu^{2+} 的还原产物主要为 Cu 和 Cu_2O .

关键词: 铜离子; 零价铁; 动力学; 氧化还原; 重金属; 废水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3353-05

Characteristics and Mechanism of Cu^{2+} Removal by Zero-Valent Iron (ZVI) from Aqueous Solution

CHEN Yu-wei, WANG Jian-long

(Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The influencing factors and kinetics of copper ions removal from aqueous solution by zero-valent iron (ZVI) was investigated, the mechanism of Cu^{2+} removal was analyzed using X-ray diffraction (XRD). The experimental results showed that ZVI had been turned out to be an effective tool for the removal of Cu^{2+} from aqueous solution. More than 99% of Cu^{2+} could be removed at an initial concentration of 300 mg/L by ZVI at the dosage of 1 g/L. The removal of Cu^{2+} in the first 30 min could be described by the first-order kinetic model with high correlation coefficient. The XRD analysis suggested that the mechanism for Cu^{2+} removal was mainly based on the redox reaction, which resulted in the formation of Cu_2O and CuO as the main reduced products of Cu^{2+} .

Key words: copper ion; zero-valent iron (ZVI); kinetics; redox reaction; heavy metal; wastewater treatment

随着经济的发展, 人们对重金属的使用越来越广泛, 重金属资源出现了相对缺乏的局面. 伴随而来的另一严峻问题是环境受到了重金属的污染, 震惊世界的“水俣病”和“骨痛病”事件就是由于重金属汞和镉的污染而引起的. 重金属是对生态环境危害极大的一类污染物, 其进入环境后不能被生物降解, 而往往是参与食物链循环并最终在生物体内积累, 破坏生物体正常生理代谢活动, 危害人体健康. 因此, 如何有效地处理重金属废水、回收贵重金属已成为当今环保领域中的一个重要问题^[1]. 铜离子是一种常见的工业废水排放物, 印染、造纸、石油、电镀和金属加工工业均会产生大量的含铜离子的废水. 常用的去除重金属离子的方法如化学沉淀、膜分离、离子交换、活性炭吸附等, 这些方法或成本较高, 或效率较低, 因此需要寻找更好的替代方法^[2].

零价铁(ZVI)用于环境污染物治理, 具有廉价、高还原势和反应速度快等特点, 并且环境友好, 可用于去除水体中的氯代有机污染物^[3,4]和重金属离子. 目前零价铁用于去除重金属离子的研究主要集中在铬和砷^[5~9], 而对于铜的研究相对较少.

本试验研究了零价铁去除 Cu^{2+} 的影响因素, 包

括初始浓度、时间、pH 值等, 并对去除过程的动力学进行了分析, 利用 X 射线衍射(XRD)分析对反应机制进行了初步探讨.

1 材料与方法

1.1 试剂

铁粉($\geq 98\%$, 分析纯, 天津金科精细化工研究中心), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶于去离子水制备 Cu^{2+} 的储备液, 浓度为 1 000 mg/L. 其他浓度的溶液直接稀释储备液即可. 并用 HNO_3 、 NaOH 调节溶液的 pH 值.

1.2 实验方法

以 16 mL 试剂瓶(带橡胶塞)为反应器, 每个反应器中加入 15 mL Cu^{2+} 溶液和 0.015 g 还原铁粉, 以胶塞密封后放入台式恒温振荡培养箱(TZ-2EH, 北京沃德公司)中反应, 调节转速为 150 r/min, 温度为 20℃, 在不同时间间隔取样, 样品经 0.22 μm 微孔滤

收稿日期: 2008-12-13; 修订日期: 2009-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50830302)

作者简介: 陈玉伟(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: chenyw06@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

膜过滤后分析剩余的铜离子浓度和生成的铁离子浓度。

1.3 分析方法

利用火焰原子吸收法测定铜离子和铁离子的浓度(原子吸收分光光谱仪德国 AAS 6V ario),用 pH 计(德国 WTW pH526)测定溶液的 pH 值。

用场发射环境扫描电子显微镜(ESEM)表征还原铁粉的表面形貌(Quanta 200 FEG, 荷兰 FEI 公司)。

反应后剩余的固体经真空干燥后进行 X 射线衍射(XRD)分析(强力转靶组合式多功能 X 射线衍射仪 D/max-TTR III, 日本)。

2 结果与讨论

2.1 铁粉的形貌表征

利用环境扫描电子显微镜(ESEM)对还原铁粉的形貌进行了观察(图 1)。从图 1 可以看出,尽管铁粉的粒径差别较大,但一般都在 $100\ \mu\text{m}$ 以内。用 N_2 比表面积测定法确定铁粉的比表面积为 $2.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

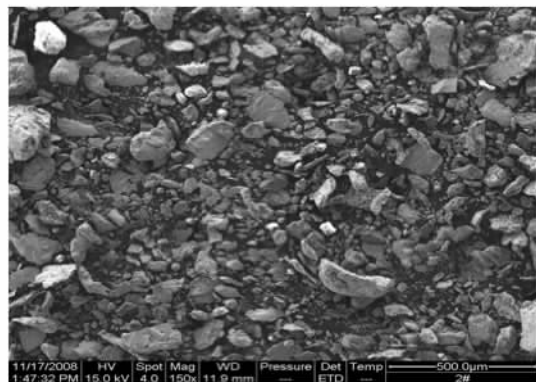


图 1 ZVI 的 ESEM 图

Fig.1 ESEM image of ZVI

2.2 初始 Cu^{2+} 浓度的影响

调节 Cu^{2+} 的初始浓度分别为 20、50、100、200 和 300 的 mg/L ,研究了不同初始浓度的 Cu^{2+} 随时间的去除情况,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,零价铁($1\ \text{g/L}$)对 Cu^{2+} 的去除非常彻底,即使在 Cu^{2+} 的初始浓度为 $300\ \text{mg/L}$ 时,去除率仍超过 99%。同时, Cu^{2+} 的去除速度很快,反应时间为 30 min 时,初始浓度为 20、50、100、200、300 mg/L 时, Cu^{2+} 的浓度已分别降至 3.2、11.2、13.9、26.3、84.0 mg/L ,去除率达到约 80%。

2.3 初始 pH 值的影响

考察了 Cu^{2+} 初始浓度为 $100\ \text{mg/L}$,初始 pH 值

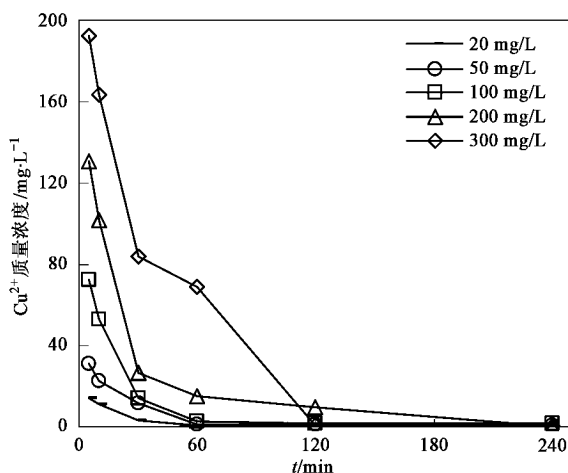


图 2 不同初始浓度对 ZVI 去除 Cu^{2+} 的影响

Fig.2 Effects of initial concentrations on the removal of Cu^{2+} by ZVI

分别为 2.95、4.70、6.15 时对 Cu^{2+} 的去除的影响,结果如图 3 所示。

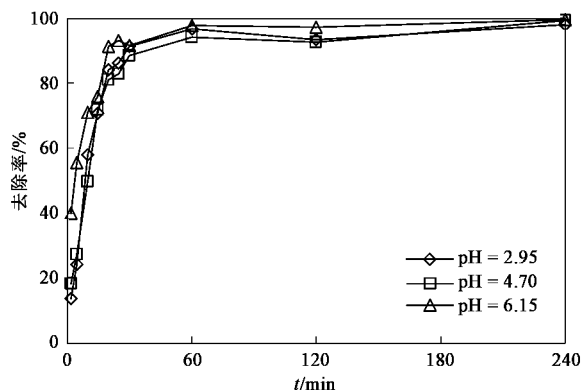


图 3 不同初始 pH 值对 ZVI 去除 Cu^{2+} 的影响

Fig.3 Effects of initial pH on the removal of Cu^{2+} by ZVI

从图 3 可以看出,在相对较低的 pH 值范围内,即氢氧化铜沉淀未生成时(本实验中 Cu^{2+} 初始浓度为 $100\ \text{mg/L}$,则 Cu^{2+} 开始沉淀的 pH 值为 5.6),初始 pH 值对 Cu^{2+} 的去除影响并不十分明显。测定最终反应后的 pH 值, pH 值为 2.95 时,反应最后的 pH 值为 2.08, pH 值为 4.70 时,反应最后的 pH 值为 2.59。当 pH 值为 6.15 时,2 min 时的去除率已达到 39.98%,远远大于 pH 为 2.95 和 4.70 的去除率,后者的去除率分别为 13.80% 和 18.37%,这主要是因为 pH 值为 6.15 时,氢氧化铜沉淀已经开始生成, Cu^{2+} 的去除不仅仅是由于零价铁的作用,化学沉淀作用也占了一定的比例。

2.4 反应过程动力学

对于铁(包括零价铁和纳米零价铁)与污染物的反应,很多学者都用一级反应动力学方程对试验数

据进行拟合,得出离子浓度随时间的变化关系式^[10,11].一级反应动力学方程的表达式为:

$$c_t = c_0 e^{-k_{\text{obs}} t}$$

(1)

式中, c_t 和 c_0 分别为反应初始和 t 时刻的浓度, k_{obs} 为表观反应速率常数.

在本研究中,将 4 h 的实验数据进行拟合,并不符合一级反应动力学方程.但对于前 30 min 的数据,将 $\ln c$ 对 t 作图,线性相关性较好,如图 4 所示.结果表明反应前 30 min 的实验数据符合一级反应动力学方程.

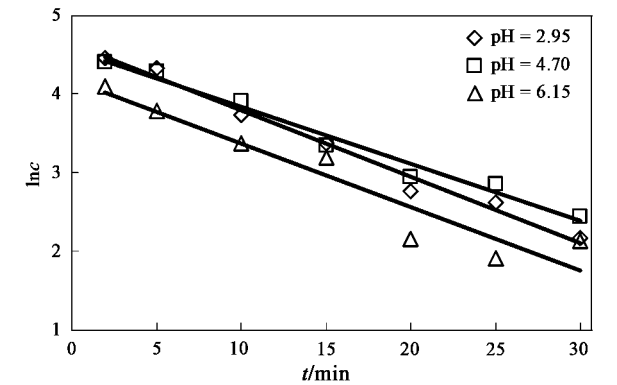


图 4 ZVI 去除 Cu^{2+} 的反应动力学
Fig.4 Kinetics of Cu^{2+} removal by ZVI

同时,将前 4 h 的实验数据与前 30 min 实验数据分别进行线性拟合,得到的动力学参数如表 1 所示.

表 1 ZVI 去除 Cu^{2+} 的反应动力学参数				
Table 1 Kinetic parameters of Cu^{2+} removal by ZVI				
pH 值	反应 4 h 的动力学参数		反应 30 min 的动力学参数	
	k_{obs}	R^2	k_{obs}	R^2
2.95	0.013 3	0.609 2	0.084 1	0.986 1
4.7	0.016 5	0.818 3	0.072 6	0.978 4
6.15	0.017	0.748 1	0.080 8	0.909 7

由表 1 可以看出,在 pH 值为 6.15 的情况下,尽管生成了氢氧化铜沉淀,但前 30 min 的反应过程仍可用一级反应动力学方程进行拟合.

对于 pH 值为 2.95 和 4.70 的情况,前 30 min 实验数据线性拟合的相关系数分别为 0.986 1 和 0.978 4,远远大于反应 4 h 的 0.609 2 和 0.818 3. 原因可能是反应过程中生成了铁的氧化产物和铜的还原产物,它们覆盖在零价铁的表面,影响了 Cu^{2+} 与零价铁的反应.如前面 2.2 部分所述,零价铁去除铜离子的速度很快,30 min 时,即使 Cu^{2+} 浓度高达 300 mg/L,去除率仍达到了 80% 以上,之所以本实验的反应时间为 4 h,也是基于铁的氧化产物和铜的还

原产物的生成影响了传质过程,进而影响到零价铁与铜离子的反应,时间设定为 4 h,可以更清楚地研究两者的反应情况.

2.5 铜去除量与铁生成量之间的关系

对 pH 为 2.95 和 4.70 的情况下,反应前 30 min 生成铁的量(ΔFe)与去除铜的量(ΔCu)进行线性拟合,结果如图 5 所示.

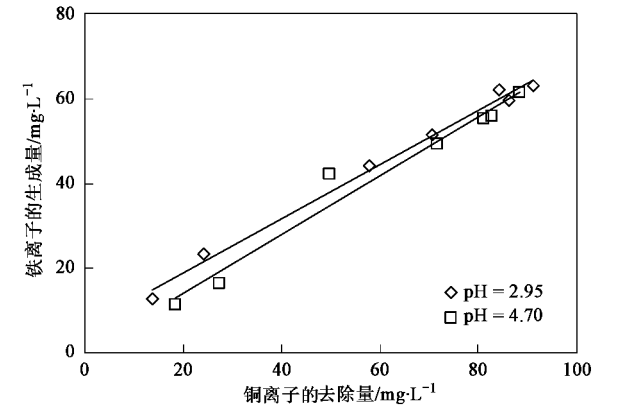


图 5 去除的铜离子与生成的铁离子之间的关系
Fig.5 Stoichiometry determination of Cu^{2+} removal by ZVI

可以看出,铁的生成与铜的去除线性相关性很好,相关系数分别为 0.992 4 和 0.970 1. $\Delta\text{Fe}/\Delta\text{Cu}$ (m/m) 分别为 0.639 6 和 0.694 3,即在 pH 为 2.95 和 4.70 的情况下,每去除 1 mg 的铜需要 0.639 6 和 0.694 3 mg 的铁.去除相同质量的铜,在 pH 值较低的情况下,所需要的零价铁的质量较少.对于 $\Delta\text{Fe}/\Delta\text{Cu}$, Nadkarni 等^[12,13]报道的值为 0.88 (m/m),他们是在酸性 pH 值和没有溶解氧的情况下测得的.而 Rangsviek 等^[10]得出的值为 5.0 (m/m),他们推测过多的铁是被溶解氧和积累起来的中间产物(如 Fe^{3+})消耗掉了.当然,很明显, $\Delta\text{Fe}/\Delta\text{Cu}$ 的化学计量关系不仅仅取决于溶液中存在铁离子和铜离子,还跟其他的一些因素有关,比如铁的氢氧化物的生成.因此,为了尽量地减少这些影响,所得的结果主要是基于初始阶段的数据(前 30 min).前 30 min 实验过程中,因反应器密闭,溶液颜色未发生变黄现象,铁离子主要以二价形式存在,而二价铁离子在 pH 为 8 左右时才开始沉淀,固采用前 30 min 数据可大大降低其他因素对所得的 $\Delta\text{Fe}/\Delta\text{Cu}$ 化学计量关系的影响.

3 反应机制分析

零价铁去除金属离子的机制主要基于在操作 pH 值下标准化学反应势的大小.零价铁的标准化学

反应势远远大于 Fe^{2+} 的反应势, 因此, 在反应过程中, 主要是零价铁而不是 Fe^{2+} 作为还原剂^[14, 15]. Cu^{2+}/Cu (0.34, 298 K) 的标准化学反应势远远大于 Fe^{2+}/Fe (-0.44 V, 298 K), 因此, 零价铁去除二价铜

离子主要通过氧化还原反应实现.

利用 X 射线衍射 (XRD) 分析了 ZVI 处理 Cu^{2+} 以后的残余固体的成分, 图 6 为零价铁与 Cu^{2+} 反应 4 h 后剩余固体物经真空干燥后的 XRD 图.

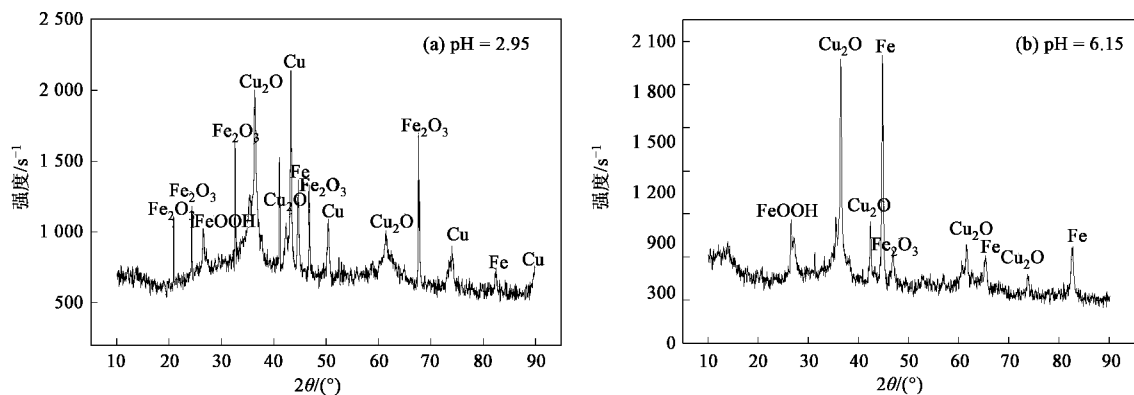
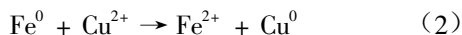


图 6 ZVI 与 Cu^{2+} 反应产物的 XRD 图

Fig. 6 X-ray diffractograms of treated ZVI

图 6(a) 明显地检测到了单质铜, 而且检测到了氧化亚铜 (Cu_2O). 图 6(b) 则仅仅检测到了 Cu_2O . Rangsvik 等^[10] 在 pH 值为 4.0, 溶解氧 (DO) 小于 0.5 mg/L 的情况下, XRD 图仅发现单质铜; 而在 pH 值为 7.0, DO 约为 8~9 mg/L 时, 则只发现了氧化亚铜的存在. 本实验中没有控制溶解氧, 得到的实验结果与他们的结果比较一致, 即 pH 值较低的情况有利于单质铜的生成; 而 pH 值较高的情况则有利于氧化亚铜的生成. 当然, 低的溶解氧也有利于铜的稳定存在.

反应过程中有单质铜和氧化亚铜的生成, 进一步证实了零价铁去除铜的机制主要为氧化还原反应, 可能的反应机制为:



当然, pH 值越高, 越有利于反应 (3) 的发生.

对于铁的氧化产物, 在有溶解氧存在的情况下, FeOOH 是一种常见的铁的腐蚀产物. 以前的文献也有类似的报道^[16, 17]. XRD 分析也证明了这一点, 同时在本体系中, 还发现了 Fe_2O_3 的存在.

4 结论

(1) ZVI 可有效地去除 Cu^{2+} , Cu^{2+} 浓度达到 300 mg/L 时, 零价铁 (1 g/L) 对其的去除率仍接近 100%.

(2) ZVI 去除 Cu^{2+} 的速率很快, 反应前 30 min 的实验数据可以用一级反应动力学方程来拟合.

(3) ZVI 去除 Cu^{2+} 主要基于氧化还原反应, 还原

产物主要为 Cu 和 Cu_2O .

(4) ZVI 去除 Cu^{2+} 后, 本身主要变成 Fe^{2+} , 并伴有 Fe^{3+} 及铁的氢氧化物的生成, 实际应用中可采用氧化过滤的方法除去多余的铁离子, 生成的氢氧化铁还可进一步提高 Cu 的去除率. 而铜离子的氧化产物 Cu 和 Cu_2O 及其他固态产物通过过滤的方法即可以去除.

参考文献:

- [1] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metal by *Saccharomyces cerevisiae*: a review[J]. *Biotechnol Adv*, 2006, **24**: 427-451.
- [2] 邵瑞莹, 王建龙. Ni^{2+} 的生物吸附动力学及吸附平衡研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(10): 2315-2319.
- [3] 程荣, 王建龙, Zhang W X. 纳米 Fe^0 作用下 4-氯酚的脱氯特性及机理[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 578-583.
- [4] Cheng R, Wang J L, Zhang W X. Comparison of reductive dechlorination of *p*-chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe^0 [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **144**(1-2): 334-339.
- [5] Lien H L, Wilkin R T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**: 377-386.
- [6] Leupin O X, Hug S J. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron[J]. *Water Res*, 2005, **39**: 1729-1740.
- [7] Biterna M, Ardisoglou A, Tsikouras E. Arsenate removal by zero valent iron: batch and column tests[J]. *J Hazard Mater*, 2007, **149**: 548-552.
- [8] Lo I M C, Lam C S C, Lai K C K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal[J]. *Water Res*, 2006, **40**: 595-6050.
- [9] Liu T Z, Tsang D C W, Lo I M C. Chromium(VI) reduction kinetics by zero-valent iron in moderately hard water with humic acid: Iron dissolution and humic acid adsorption[J]. *Environ Sci Technol*,

- 2008, **42**: 2092-2098.
- [10] Rangsvik R, Jekel M R. Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment [J]. Water Res, 2005, **39**: 4153-4163.
- [11] Ku Y, Chen C H. Kinetic study of copper deposition on iron by cementation reaction [J]. Sep Sci Technol, 1992, **27**: 1259-1275.
- [12] Nadkarni R M, Wadsworth M E. A kinetic study of copper precipitation on iron: Part II [J]. Trans Met Soc AIME, 1967, **239**: 1066-1074.
- [13] Nadkarni R M, Jelden C E, Bowles KC, *et al.* A kinetic study of copper precipitation on iron: Part I [J]. Trans Met Soc AIME, 1967, **239**: 581-585.
- [14] Li X Q, Zhang W X. Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration [J]. Langmuir, 2006, **22**: 4638-4642.
- [15] Li X Q, Zhang W X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles - A study with high resolution X-Ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) [J]. J Phys Chem C, 2007, **111**: 6939-6946.
- [16] Sun Y, Li X, Cao J, *et al.* Characterization of zero-valent iron nanoparticles [J]. Colloid Interface Sci, 2006, **120**: 47-56.
- [17] Kamolpomwijit W, Liang L, Moline G R, *et al.* Identification and quantification of mineral precipitation in Fe filings from a column study [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 5757-5765.