

# 应用纳米零价铁处理模拟含Cr(VI)无氧地下水

武甲<sup>1,2</sup>, 田秀君<sup>1</sup>, 王锦<sup>1</sup>, 景传勇<sup>2\*</sup>

(1. 北京交通大学市政与环境工程系, 北京 100044 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要** 研究了实验室自制的纳米零价铁处理模拟含Cr(VI)无氧地下水的影响因素、吸附动力学,并结合体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度、氧化还原电位、Zeta 电位和理论计算得到的pe-pH图对纳米零价铁去除Cr(VI)的机制进行了探讨. 实验结果表明,纳米零价铁对Cr(VI)的去除率随着初始Cr(VI)/Fe质量比的升高而降低. 当溶液的pH为7.0,初始Cr(VI)/Fe质量比为0.025、0.050、0.075和0.100时,相应地Cr(VI)的去除率分别为100.0%、85.6%、72.7%和39.6%. 酸性条件更有利于纳米零价铁对Cr(VI)的去除,当初始Cr(VI)/Fe质量比为0.100,溶液的pH为3.0、5.0、7.0、9.0和11.0时,体系中Cr(VI)的去除率分别为73.4%、57.6%、39.6%、44.1%和41.2%. 纳米零价铁去除Cr(VI)的过程符合拟二级动力学方程. 当溶液的pH为7.0,初始Cr(VI)/Fe质量比为0.025时,吸附速率常数( $k$ )最大,为 $9.76 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ .  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 吸附到纳米零价铁表面后被迅速地还原为 $\text{Cr}^{3+}$ ,生成的 $\text{Cr}^{3+}$ 与纳米零价铁表面的FeOOH结合生成Cr-Fe膜. 而Cr-Fe膜将阻断电子在纳米零价铁与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间的传输,Cr(VI)得不到还原,从而纳米零价铁对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的去除以吸附为主.

**关键词** 纳米零价铁; Cr(VI); 地下水; 动力学; 机制

**中图分类号** X523 **文献标识码** A **文章编号** 0250-3301(2010)03-0645-08

## Treatment of Cr(VI) in Deoxygenated Simulated Groundwater Using Nanoscale Zero-Valent Iron

WU Jia<sup>1,2</sup>, TIAN Xiu-jun<sup>1</sup>, WANG Jin<sup>1</sup>, JING Chuan-yong<sup>2</sup>

(1. Department of Municipal and Environmental Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract** Laboratory experiments and theoretical modeling studies were performed to investigate the mechanisms of Cr(VI) removal from deoxygenated simulated groundwater using nanoscale zero-valent iron, and to evaluate influencing factors and kinetics based on zeta potential, redox potential, ferrous concentrations, and the pe-pH diagram of Fe-Cr-H<sub>2</sub>O system. Experimental results demonstrate that the removal efficiency of Cr(VI) decreases with the increasing Cr(VI)/Fe mass ratio. When the Cr(VI)/Fe mass ratios are 0.025, 0.050, 0.075, and 0.100, the corresponding Cr(VI) removal rates are 100.0%, 85.6%, 72.7% and 39.6%, respectively. The Cr(VI) removal is favorable at acidic pH with fixed Cr(VI)/Fe mass ratio of 0.100. When pH are 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 and 11.0, the Cr(VI) removal rates are 73.4%, 57.6%, 39.6%, 44.1%, and 41.2%, accordingly. The Cr(VI) removal follows the pseudo second-order kinetics. When pH is 7.0 and Cr(VI)/nZVI mass ratio is 0.025, the rate of Cr(VI) removal is the highest with rate constant at  $9.76 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ . The conversion from  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  to  $\text{Cr}^{3+}$  should be instantaneous when  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  is absorbed on the surface of Fe. The Cr(VI) was reduced to Cr(III), which was subsequently incorporated into the FeOOH shell and formed a Cr-Fe film. The film once formed could further inhibit the electron transfer between  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and Fe. Then Cr(VI) removal was primary controlled by the adsorption process.

**Key words** nanoscale zero-valent iron(Fe); Cr(VI); ground water; kinetics; mechanism

铬作为一种重要的工业原料,被广泛地应用于冶金、电镀、染料、色素、皮革制造等行业.但是,传统的铬盐生产工艺会产生大量含1%~9%Cr(VI)的铬渣<sup>[1,2]</sup>.若这些含铬废渣得不到妥善的处理,铬渣中的Cr(VI)将会随着降雨及地表径流等途径污染土壤、植被和地下水系统.这样不但会破坏生态环境,而且还会危害到人体健康<sup>[3]</sup>.

铬主要以Cr(VI)和Cr(III)2种价态存在于自然界中.Cr(VI)具有强毒性,易进入水环境,从而危害生态环境、影响动植物生长,而且还可通过消化道和皮肤进入人体,分布在肝和肾中,或经呼吸道积存

于肺部.研究表明长期与Cr(VI)接触更可诱发癌症<sup>[4]</sup>.反之,Cr(III)性质稳定,溶解度低,能够与人体内的酶相结合输送蛋白质、盐分及脂肪,是人体必不可少的营养元素之一<sup>[5]</sup>.因此,将Cr(VI)还原为Cr(III)可达到解毒的目的.但是,铁屑<sup>[6]</sup>、 $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[7,8]</sup>、硫化物<sup>[9]</sup>等传统还原剂还原效率较低,解毒效果不彻底.

收稿日期 2009-05-14 修订日期 2009-08-14

基金项目 中国科学院“百人计划”项目

作者简介 武甲(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为Cr(VI)的吸附与去除,E-mail: polarisxxx@126.com

\* 通讯联系人,E-mail: cyjing@rcees.ac.cn

纳米零价铁还原法是一种新兴的环境修复技术,与传统的还原剂相比,纳米零价铁具有粒径小、比表面积大和还原能力强等特点.近年来,纳米零价铁已经广泛地应用于环境中氯代有机物<sup>[10,11]</sup>、无机物<sup>[12]</sup>和 As<sup>[13]</sup>、Co<sup>[14]</sup>等重金属的修复.

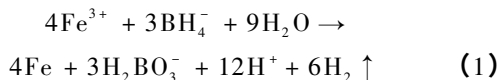
目前,已经有报道将纳米零价铁应用于去除铬渣<sup>[15]</sup>和废水<sup>[16]</sup>中的Cr(VI).然而,应用纳米零价铁处理地下水中的Cr(VI)还鲜有报道.同时,对纳米零价铁去除Cr(VI)的反应机制,目前尚缺乏统一的认识.

本实验研究的目的是,通过模拟无氧地下水系统,考察应用纳米零价铁去除地下水中Cr(VI)的影响因素和吸附动力学,并结合体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度、氧化还原电位、Zeta 电位和理论计算得到的 pe-pH 图对其机制进行深入地探讨.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

纳米零价铁的制备 将  $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (天津津科精细化工研究所) 和  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBH}_4$  (汕头西陇化工厂) 以 1:1 的体积比混合. 经磁性转子搅拌 0.5 h 后,过滤. 并将得到的纳米零价铁依次用去离子水和 5% 无水乙醇洗涤<sup>[17,18]</sup>. 反应的化学方程式为:



### 1.2 纳米零价铁的表面表征

将制备的纳米零价铁放入真空干燥箱中干燥 24 h ( $120^\circ\text{C}$ ), 运用 SEM (S-3000N, HITACHI) 和 XRD (D/MAX2500, 日本理学) 对纳米零价铁进行表征.

### 1.3 实验方法

将 1 L 的  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$  置于反应容器中, 通过连续通入  $\text{N}_2$  来模拟地下水无氧环境. 加入一定量的纳米零价铁和 Cr(VI), 在磁力搅拌的同时添加 KOH 或 HCl 控制溶液所需 pH 值. 定期测量溶液的氧化还原电位, 并用注射器取样, 经  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后测定溶液中 Cr(VI) 及  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度.

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 水中 Cr(VI) 浓度的测定

水中 Cr(VI) 浓度采用二苯基碳酰二肼分光光度法测定<sup>[19]</sup>. 取 5 mL 水样, 然后依次加入 0.5 mL 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10+1) 和 0.1 mL 1,5-二苯基卡巴肼, 通过用分光光度计 (DR2800, HACH) 测其吸光度得到

Cr(VI) 的浓度.

#### 1.4.2 水中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的测定

水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度采用邻非罗琳分光光度法测定<sup>[20]</sup>. 取 5 mL 水样, 加入 0.1 mL 浓 HCl 酸化, 然后依次加入 2 mL  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和 1 mL  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 混合均匀, 5 min 后用分光光度计测其吸光度, 从而得到  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度.

### 1.5 纳米零价铁表面 Zeta 电位的表征

采用 Zeta 表面电位测定仪 (Zetasizer2000, Malvern) 对 Cr(III)-Fe 和 Cr(VI)-Fe 体系的纳米零价铁表面的 Zeta 电位进行表征. 其中, Cr(III)/Fe 质量比分别为 0.5 和 2.0; Cr(VI)/Fe 质量比为 0.08, 反应时间分别为 1 h 和 3 h.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米零价铁的表面表征

由图 1 所示的纳米零价铁的扫描电镜图可知, 实验得到的纳米零价铁是由形态匀称, 排列错落有致的纳米管聚集而成.

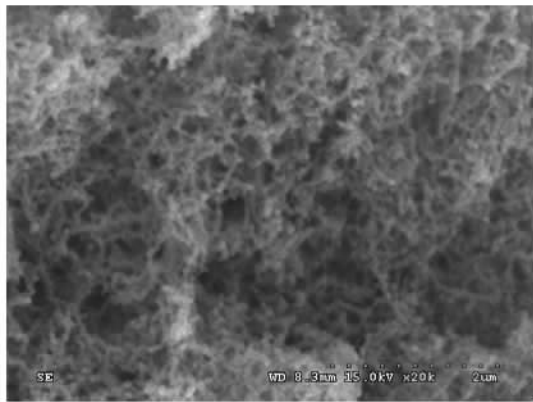


图 1 纳米零价铁的扫描电镜谱图

Fig. 1 SEM photograph of Fe

图 2 所示为纳米零价铁 X 射线衍射图. 通过与 JCPDF 标准数据卡片的数据对照, 图 2 中所示的峰与 Fe 和  $\text{FeOOH}$  的标准衍射峰一致. Fe 的半峰宽 (FWHM) 为 0.752, 主峰位置在  $2\theta = 44.8^\circ$  处, 这一结果与胡六江等<sup>[21]</sup>的研究结论一致.

Scherrer 公式如下所示<sup>[22]</sup>:

$$D_p = k\lambda / (\beta_{1/2} \cos\theta) \quad (2)$$

式中,  $D_p$  为晶粒尺寸 (nm);  $k$  为 Scherrer 常数, 其值为 0.89;  $\lambda$  为 X 射线波长, 其值为  $0.154056 \text{ nm}$ ;  $\beta_{1/2}$  为积分半高宽度 (rad);  $\theta$  为衍射角 ( $^\circ$ ). 通过 Scherrer 公式计算得出, 实验制得的纳米零价铁晶粒尺寸为 11 nm.

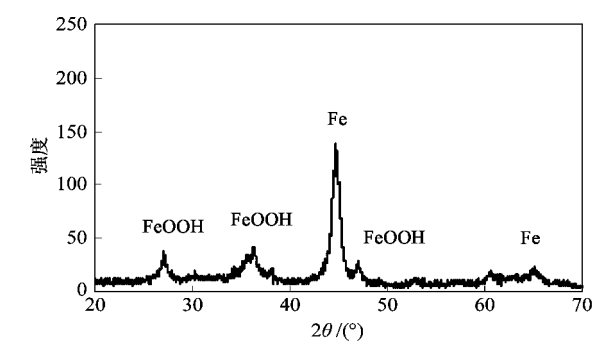


图2 纳米零价铁 X 射线衍射图

Fig.2 XRD photograph of Fe

2.2 初始Cr(VI)/Fe 质量比对Cr(VI)去除的影响

在溶液的 pH 值为 7.0 的条件下,考察了初始 Cr(VI)/Fe 质量比 (0.025、0.050、0.075、0.100) 对 Cr(VI) 去除的影响.从图 3 可以看出,在反应的前 60 min 内,Cr(VI) 的去除率随着反应时间的延长而迅速上升.之后,去除率缓慢上升逐渐趋于平衡.当初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.025、0.050、0.075 和 0.100 时,相应的 Cr(VI) 的去除率分别为 100.0%、85.6%、72.7% 和 39.6% .

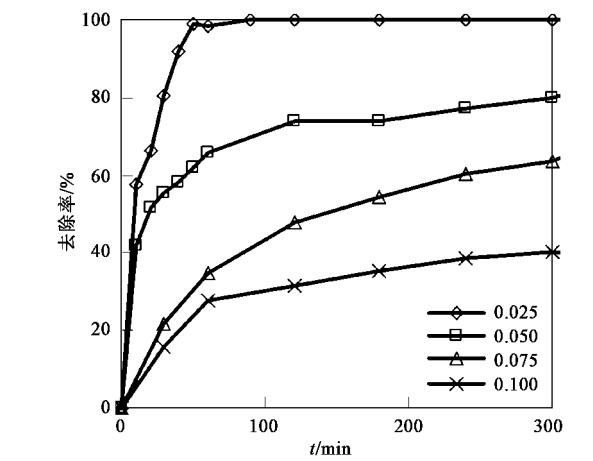


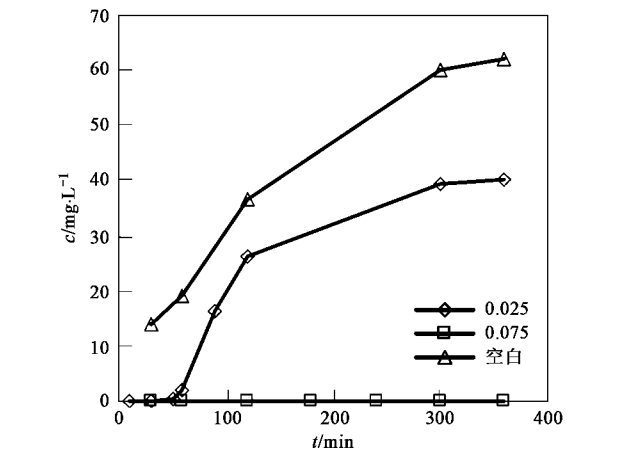
图3 Cr(VI)去除率在不同Cr(VI)/Fe 质量比条件下随时间的变化关系

Fig.3 Removal of Cr(VI) as a function of time with different initial Cr(VI)/Fe ratios

季桂娟等<sup>[23]</sup>研究了应用铁粉去除地下水中 Cr(VI).其结果表明,只有当初始 Cr(VI)/Fe 质量比降低到  $7.0 \times 10^{-4}$  时,Cr(VI) 的去除率才能达到 100.0% .由此可见,纳米零价铁对 Cr(VI) 的去除效率约为铁粉的 35.7 倍.

为进一步研究初始 Cr(VI)/Fe 质量比对 Cr(VI) 去除的影响,本实验还考察了体系内  $\text{Fe}^{2+}$  浓

度和氧化还原电位随时间的变化关系(图 4 和图 5).由图 4 可知,当反应进行到 6 h 时,空白体系的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度由初始的  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  上升到  $62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ;初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.025 体系的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度由初始的  $17 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  上升到  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ;而初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.075 体系的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度始终较低,其值介于  $10 \sim 127 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间.



空白 在  $\text{N}_2$  气保护的条件下,1 g 纳米零价铁溶解于 1 L 去离子水,下同

图4 溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度随时间的变化关系

Fig.4 Ferrous concentration as a function of time with different initial Cr(VI)/Fe ratios

由图 5 可知,随着反应时间的增加,初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.025 体系的氧化还原电位由最初的  $-100 \text{ mV}$  下降到  $-505 \text{ mV}$ ,其余体系的氧化还原电位基本不变.

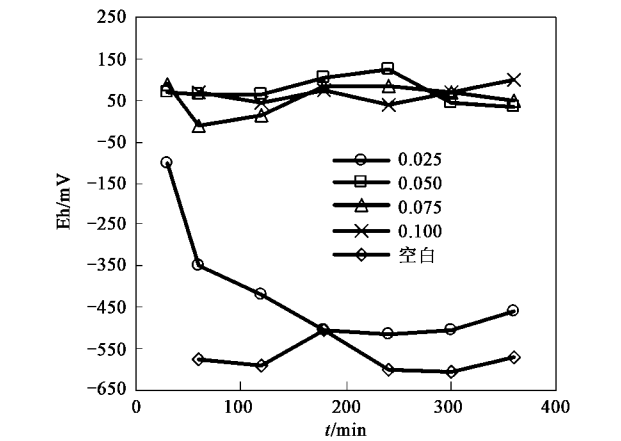


图5 溶液氧化还原电位在不同Cr(VI)/Fe 质量比条件下随时间的变化关系

Fig.5 Solution redox potential as a function of time with different initial Cr(VI)/Fe ratios

2.3 溶液 pH 值对Cr(VI)去除的影响

为研究溶液 pH 对 Cr(VI) 去除的影响,在初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.100 的条件下,控制溶液的 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0。图 6 所示的是 Cr(VI) 的去除率在不同 pH 条件下随时间的变化关系。当 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 时,体系中 Cr(VI) 的去除率分别为 73.4%、57.6%、39.6%、44.1% 和 41.2%。

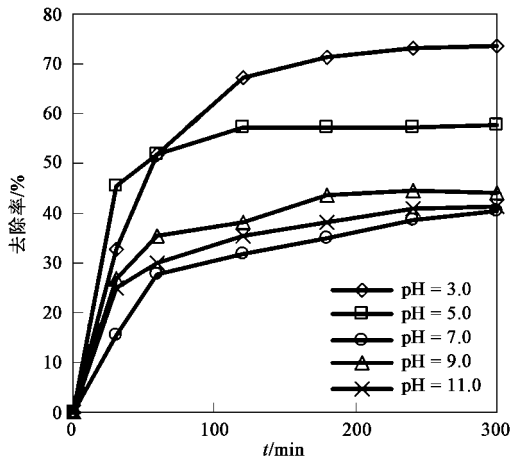


图 6 Cr(VI) 去除率在不同 pH 值条件下随时间的变化关系

Fig. 6 Removal of Cr(VI) as a function of time at different pH values

同时,实验还考察了体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度随时间的变化关系(图 7)。由图 7 可知,随着反应的进行,酸性和中性条件下的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度均呈现先上升后下降的趋势,碱性条件下的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度较低。

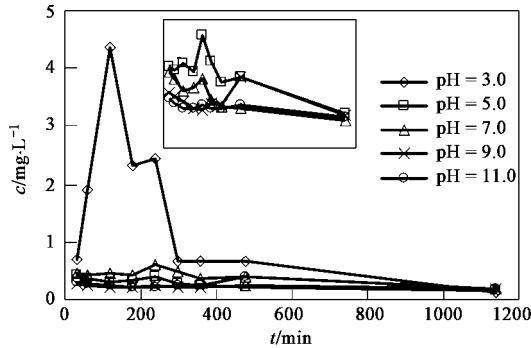


图 7  $\text{Fe}^{2+}$  浓度在不同的 pH 条件下随时间的变化关系

Fig. 7 Concentration of ferrous as a function of time at different pH values

2.4 吸附动力学

拟二级动力学方程已经被广泛地应用于描述多种吸附体系,其方程式为:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_{eq} - q)^2 \tag{3}$$

式中,  $k$  为吸附速率常数 [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ],  $q_{eq}$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q$  为  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $t$  为反应时间 ( $\text{min}$ )。应用初始条件  $t = 0$  时,  $q = 0$ ;  $t = t$  时,  $q = q$ , 将上式积分变形可得:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \tag{4}$$

2.4.1 不同 pH 条件下的吸附动力学

当初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.100, 不同 pH 条件下的拟二级动力学拟合曲线及拟合参数归纳在图 8 和表 1 中。由所示数据可知, 在不同 pH 条件下, 纳米零价铁对 Cr(VI) 的去除均符合拟二级动力学方程。

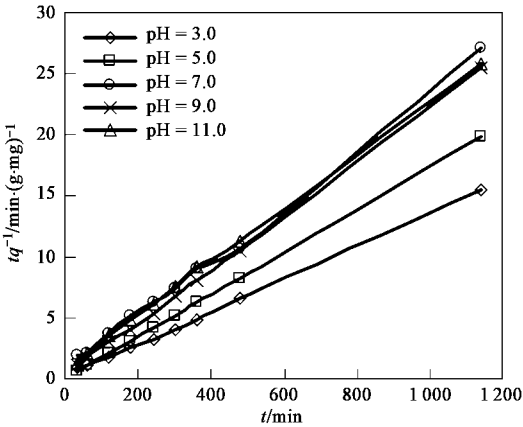


图 8 不同 pH 条件下纳米零价铁吸附 Cr(VI)  $t/q-t$  回归曲线

Fig. 8 Plot of  $t/q-t$  for sorption of Cr(VI) on nanoscale zero-valent iron at different pH values

表 1 不同 pH 条件下纳米零价铁去除 Cr(VI) 的拟二级动力学方程参数

| pH   | $q_{eq}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $k/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ | $R^2$   |
|------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|---------|
| 3.0  | 76.2                                   | $0.46 \times 10^{-3}$                                | 0.998 7 |
| 5.0  | 61.3                                   | $2.32 \times 10^{-3}$                                | 0.999 9 |
| 7.0  | 42.8                                   | $0.47 \times 10^{-3}$                                | 0.999 5 |
| 9.0  | 45.6                                   | $1.03 \times 10^{-3}$                                | 0.999 5 |
| 11.0 | 42.7                                   | $0.90 \times 10^{-3}$                                | 0.999 4 |

2.4.2 不同初始 Cr(VI)/Fe 质量比条件下的吸附动力学

当溶液的  $\text{pH} = 7.0$  时, 对于不同的初始 Cr(VI)/Fe 质量比, 其拟二级动力学拟合曲线及拟合参数归纳在图 9 和表 2 中。由图表所示数据可知, 在不同初始 Cr(VI)/Fe 质量比条件下, 纳米零价铁

对Cr(VI)的去除均符合拟二级动力学方程.

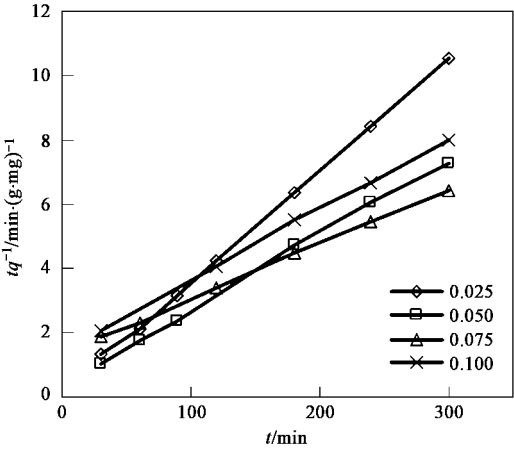


图9 不同初始Cr(VI)/Fe质量比条件下,纳米零价铁吸附Cr(VI)  $t/q-t$  回归曲线

Fig.9 Plot of  $t/q-t$  for sorption of Cr(VI) on nanoscale zero-valent iron with different initial Cr(VI)/Fe ratios

表2 不同初始Cr(VI)/Fe质量比条件下,纳米零价铁吸附Cr(VI)的拟二级动力学方程参数

| Table 2 Pseudo second-order rate parameters for sorption of Hexavalent chromium on nanoscale zero-valent iron with different initial Cr(VI)/Fe ratios |                                        |                                                      |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|---------|
| Cr(VI)/Fe                                                                                                                                             | $q_{eq}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | $k/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ | $R^2$   |
| 0.025                                                                                                                                                 | 28.9                                   | $9.76 \times 10^{-3}$                                | 0.999 5 |
| 0.050                                                                                                                                                 | 42.7                                   | $1.51 \times 10^{-3}$                                | 0.998 5 |
| 0.075                                                                                                                                                 | 59.2                                   | $0.21 \times 10^{-3}$                                | 0.999 1 |
| 0.100                                                                                                                                                 | 42.8                                   | $0.47 \times 10^{-3}$                                | 0.999 5 |

2.5 纳米零价铁表面 Zeta 电位的表征

由图 10 显示的不同体系下纳米零价铁表面的 Zeta 电位可知,纳米零价铁的零电位点 pH 值(即实验点与  $x$  坐标轴的交点)为 7.90. 当Cr(III)/Fe质量

比为 0.5 时,纳米零价铁的零电位点 pH 值右移至 8.65;当Cr(III)/Fe质量比增大到 2.0,零电位点 pH 值继续右移至 8.88. 由此可见,纳米零价铁表面吸附正电荷后,其零电位点 pH 值会向右移动;吸附的正电荷越多,其零电位点对应的 pH 值右移越多.

当初始Cr(VI)/Fe质量比为 0.08,反应时间为 1 h 时,纳米零价铁的零电位点 pH 值为 8.35,较空白体系的零电位点 pH 值右移了 0.45;而当反应进行到 3 h 时,纳米零价铁的零电位点 pH 值为 8.01,较反应 1 h 时左移了 0.34.

运用初始Cr(VI)/Fe质量比为 0.075 的拟二级动力学方程对当前情况进行模拟. 由拟二级动力学参数(表 2)可知,反应进行到 1 h 时,Cr(VI)去除率为 35.0%. 这可能是  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  被纳米零价铁迅速地还原为  $\text{Cr}^{3+}$ , 纳米零价铁表面吸附带正电的  $\text{Cr}^{3+}$  后,其零电位点右移到  $\text{pH}=8.35$ . 当反应进行到 3 h 时,由拟二级动力学计算预测Cr(VI)的去除率仅为 54.2%,后面 2 h 的Cr(VI)去除率比前面 1 h 明显降低. 这可能是由于生成的 Cr-Fe 膜已经将纳米零价铁表面全部包裹<sup>[24,25]</sup>. 这时,Cr(VI)的去除主要是以吸附为主,纳米零价铁表面吸附了负电荷  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  后,其零电位点左移到了  $\text{pH}=8.01$ .

3 机制探讨

3.1 Fe-Cr 体系形态分布

由 Fe 和 Cr 不同形态的转化方程式(表 3),可得到 Fe 和 Cr 的不同形态分布图(图 11). 图 11 中,Fe 的各种形态的分界线(黑色粗体线)对应的 Fe 的总浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Cr 的各种形态的分

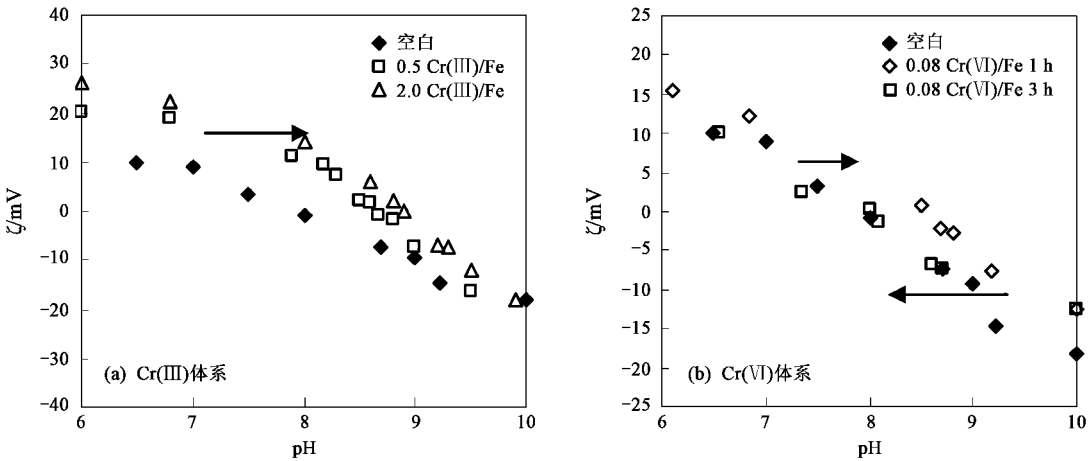


图 10 纳米零价铁表面的 Zeta 电位

Fig. 10 Zeta-potential of Fe

表3 Fe和Cr的不同形态的转化方程式及其相应参数

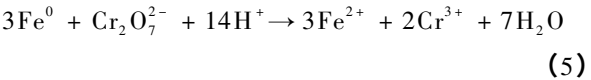
Table 3 Equations and parameters of translation between different forms of Fe and Cr

| 线标 | 方程式                                                                                                                    | 组分的分界线                                                      | lgk    | 文献   |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------|------|
| 1  | $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$                                        | $\text{Fe}^{3+} / \text{FeOH}^{2+}$                         | -2.4   | [26] |
| 2  | $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$                                                               | $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$                           | 13.1   | [26] |
| 3  | $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^-$                           | $\text{Fe}^{2+} / \text{FeOH}^{2+}$                         | -15.5  | [26] |
| 4  | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$                              | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ / \text{FeOH}^{2+}$               | 4.7    | [26] |
| 5  | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$              | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}^{2+}$              | 17.9   | [26] |
| 6  | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{FeOH}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$               | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{FeOH}^+$               | 9.3    | [26] |
| 7  | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}$   | $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ | 4.6    | [26] |
| 8  | $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$                                           | $\text{Fe}^{2+} / \text{FeOH}^+$                            | -8.6   | [26] |
| 9  | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$                              | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{FeOH}^+$               | 4.6    | [26] |
| 10 | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$                                                                 | $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^0$                              | -14.8  | [26] |
| 11 | $\text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}$                                | $\text{FeOH}^+ / \text{Fe}^0$                               | -6.2   | [26] |
| 12 | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$                | $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}^0$                 | -1.2   | [26] |
| 1' | $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$                                                                 | $\text{Cr}^0 / \text{Cr}^{2+}$                              | -33.5  | [27] |
| 2' | $\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$                  | $\text{Cr}^0 / \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$                 | 26     | [27] |
| 3' | $\text{Cr}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$              | $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$              | -4.9   | [27] |
| 4' | $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$                                                               | $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$                           | -6.9   | [27] |
| 5' | $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^-$            | $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$               | -134.9 | [27] |
| 6' | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+$                           | $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$              | 11.8   | [27] |
| 7' | $2\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ | $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  | -111.6 | [27] |
| 8' | $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^-$           | $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$           | -63.1  | [27] |
| 9' | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$                         | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$            | -2.4   | [27] |

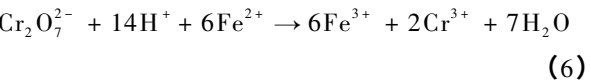
界线(浅体线)对应的Cr的总浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .当体系中Fe的浓度上升到 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的分界线将沿着图中箭头方向移动到虚线位置. $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 这2种形态的浓度减小, $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 随之消失,出现了 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ 的分界线.当体系的Fe浓度进一步升高到 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}^{2+}$ 浓度进一步减小, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 消失,出现了 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 的分界线.此时, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ , $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ 的分界线变成了图中所示的点线位置.

3.2 初始Cr(VI)/Fe质量比对Cr(VI)去除的影响机制

纳米零价铁还原Cr(VI)的反应方程式为:



反应生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 可进一步还原Cr(VI),反应方程式如下:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 首先被还原为 $\text{Cr}^{3+}$ ,生成的 $\text{Cr}^{3+}$ 吸附到纳米零价铁的表面,然后 $\text{Cr}^{3+}$ 与纳米零价铁表面的羟基

氧化铁膜生成一种以 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 或者 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ 为主要成分的保护膜.此时,生成的Cr-Fe膜将阻断电子在纳米零价铁与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间的传输<sup>[24,25]</sup>,从而反应速率减小,平衡去除率降低.

当初始Cr(VI)/Fe质量比为0时,纳米零价铁与水反应生成 $\text{Fe}^{2+}$ <sup>[28]</sup>,从而溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度不断升高(图4).这时该体系的氧化还原电位最低(图5和图11).当初始Cr(VI)/Fe质量比为0.025时,反应生成的Cr-Fe膜不能将纳米零价铁的表面全部包裹<sup>[24]</sup>,电子能够在纳米零价铁与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间传输,数据显示该体系的氧化还原速度最快,吸附速率常数 $k = 9.76 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ (表2);Cr(VI)的平衡去除率最高,达到100.0%(图3).随着Cr(VI)不断地被还原,纳米零价铁不断地被氧化,体系的氧化还原电位由-100 mV逐渐降低为-505 mV(图5),此时溶液中 $\text{Fe}^{2+}$ 占优势地位(图11).生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 可被Cr(VI)进一步氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,因此该体系的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度小于空白体系的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度(图4).当初始Cr(VI)/Fe质量比为0.075时,生成的Cr-Fe膜将纳米零价铁的表面全部包裹,电子不能在纳米零价铁与Cr(VI)之间传输.这时,纳米零价铁对Cr(VI)的去除主要是以吸附为主<sup>[24]</sup>,反应速率降为

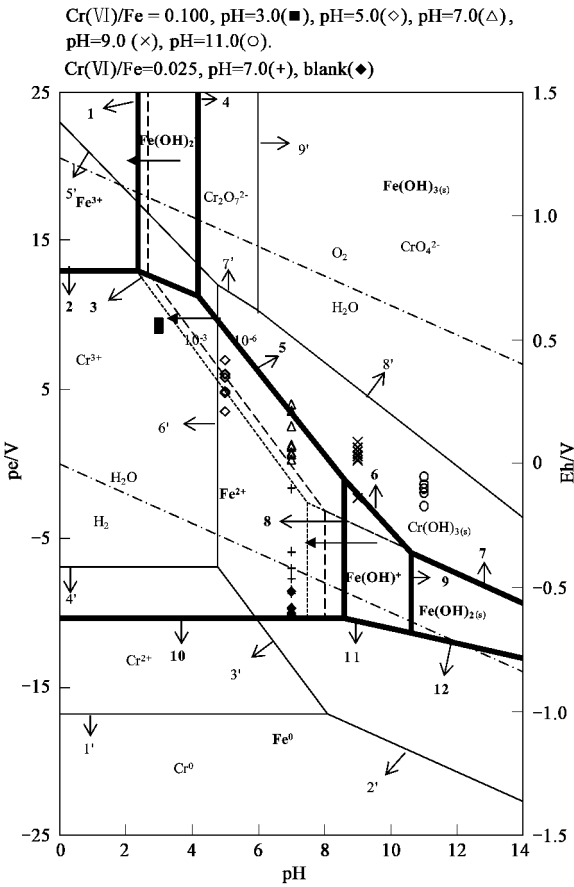


图 11 Fe 和 Cr 的不同形态分布

Fig. 11 Different forms of Fe and Cr

$k = 0.21 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$  (表 2), Cr(VI) 的去除率降为 72.7% (图 3). Cr(VI) 得不到还原, 纳米零价铁也不能被氧化, 从而溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度较低, 其值介于  $10 \sim 127 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间 (图 4), 体系的氧化还原电位维持在  $-9 \sim 89 \text{ mV}$  (图 5).

3.3 pH 值对 Cr(VI) 去除的影响机制

实验表明酸性条件更有利于纳米零价铁对 Cr(VI) 的去除 (图 6). 这是因为, 首先, 增大  $\text{H}^{+}$  浓度将使得反应向有利于 Cr(VI) 还原的方向移动 [公式 (5)] 而后, 由于纳米零价铁的零电位点 pH 值为 7.90, 当溶液的  $\text{pH} < 7.90$  时, 纳米零价铁的表面呈正电性 (图 10), 从而有利于吸附带负电的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; 最后, 在酸性条件下, 纳米零价铁氧化生成的  $\text{Fe}^{2+}$  可进一步还原 Cr(VI) [公式 (6)], 从而  $\text{Fe}^{2+}$  浓度降低 (图 7). 图 7 所示的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度突然升高和降低的原因还可能是, 在低 pH 条件下, 随着溶液的氧化还原电位的变化, Fe 的形态在  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  之间相互转换. 当  $\text{pH} = 5.0$ , 反应进行到 1 h 时, 体系的氧化还原电位为 208 mV, 体系中  $\text{Fe}^{2+}$  占优势地位 (图 11). 随着反应时间的延长, 体系的氧化还原电位逐

渐上升. 当反应进行到 24 h 时, 体系的氧化还原电位上升到 415 mV. 这时, 体系中  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  占优势地位 (图 11),  $\text{Fe}^{2+}$  浓度降低 (图 7). 与酸性环境相比, 在碱性条件下, 体系中始终是  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  占优势地位 (图 11), 因此溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度维持在较低水平 (图 7).

4 结论

(1) 纳米零价铁可以有效地去除模拟无氧地下水中的 Cr(VI). Cr(VI) 的去除率随着初始 Cr(VI)/Fe 质量比的升高而降低. 当  $\text{pH} = 7.0$ , 初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.025、0.050、0.075 和 0.100 时, 相应的 Cr(VI) 的去除率分别为 100.0%、85.6%、72.7% 和 39.6%. 当初始 Cr(VI)/Fe 质量比为 0.100, pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 时, 体系中 Cr(VI) 的去除率分别为 73.4%、57.6%、39.6%、44.1% 和 41.2%. 结果表明, Cr(VI) 在酸性条件下更容易被去除.

(2) 在不同 pH 值及初始 Cr(VI)/Fe 质量比条件下, 纳米零价铁对 Cr(VI) 的去除均符合拟二级动力学方程.

(3) 纳米零价铁去除 Cr(VI) 的机制是,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  吸附到纳米零价铁表面后被迅速地还原为  $\text{Cr}^{3+}$ , 生成的  $\text{Cr}^{3+}$  与纳米零价铁表面的  $\text{FeOOH}$  结合形成了 Cr-Fe 膜. 而 Cr-Fe 膜将阻断电子在纳米零价铁与  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  之间的传输, Cr(VI) 得不到还原, 从而纳米零价铁对 Cr(VI) 的去除以吸附为主.

参考文献:

[1] Kimbrough D E, Cohen Y, Winer A M, et al. A critical assessment of chromium in the environment[J]. Crit Rev Env Sci Technol, 1999, 29(1): 1-46.

[2] Palmer C D, Witbrodt P R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites[J]. Environ Health Perspect, 1991, 92: 25-40.

[3] 肖小云, 郭学谋. 铬渣堆场周围环境污染现状研究[J]. 湖南农业科学, 2008, (3): 102-103, 107.

[4] 易超, 于素芳. 六价铬化合物致肺癌机制的研究进展[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(4): 497-498.

[5] Gomez V, Callao M P. Chromium determination and speciation since 2000[J]. Trac-Trends Anal Chem, 2006, 25(10): 1006-1015.

[6] 光建新. 铁屑还原法处理含铬废水的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(3): 42-43.

[7] Lai K C K, Lo I M C. Removal of chromium(VI) by acid-washed zero-valent iron under various groundwater geochemistry conditions[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(4): 1238-1244.

- [8] 王仲军. 硫酸亚铁除地下水中六价铬[J]. 唐山师范学院学报, 2006, 28(2): 41-42.
- [9] 杨俊香, 兰叶青. 硫化物还原Cr(VI)的反应动力学研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(3): 356-360.
- [10] 程荣, 王建龙, Zhang W X. 纳米 $\text{Fe}^0$ 作用下4-氯酚的脱氯特性及机理[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 578-583.
- [11] Liu Y Q, Phenrat T, Lowry G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on nZVI-promoted TCE dechlorination and  $\text{H}_2$  evolution[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(22): 7881-7887.
- [12] 席宏波, 杨琦, 尚海涛, 等. 纳米铁去除废水中硫离子的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2529-2535.
- [13] Kanel S R, Greneche J M, Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(6): 2045-2050.
- [14] Uzum C, Shahwan T, Eroglu A E, *et al.* Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous  $\text{Co}^{2+}$  ions under various experimental conditions[J]. Chem Eng J, 2008, 144(2): 213-220.
- [15] Cao J S, Zhang W X. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles[J]. J Hazrd Mater, 2006, 132(2-3): 213-219.
- [16] 陈芳艳, 唐玉斌, 吕锡武, 等. 纳米零价铁对水中Cr(VI)的还原动力学研究[J]. 化学世界, 2007, 48(3): 144-147.
- [17] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(7): 2154-2156.
- [18] Sun Y P, Li X Q, Zhang W X, *et al.* Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. Adv Colloid interface Sci, 2006, 120(1-3): 47-56.
- [19] U. S. EPA SW-846-7196A, Hexavalent chromium (colorimetric) [S].
- [20] Andrew D E, Lenore S C, Arnold E G. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. Washington, DC: American Public Health Association (APHA), 1995.
- [21] 胡六江, 李益民. 有机膨润土负载纳米铁去除废水中硝基苯[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1107-1112.
- [22] Drits V, Srodon J, Eberl D D. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation [J]. Clays Clay Mineral, 1997, 45(3): 461-475.
- [23] 季桂娟, 赵勇胜. 铁粉和煤灰去除地下水中的六价铬Cr(VI)的研究[J]. 生态环境, 2006, 15(3): 499-502.
- [24] Li X Q, Cao J S, Zhang W X. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron Spectroscopy (HR-XPS) [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(7): 2131-2139.
- [25] Manning B A, Kiser J R, Kwon H, *et al.* Spectroscopic investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-treated nanoscale zerovalent iron[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(2): 586-592.
- [26] Snoeyink V L, Jenkins D. Water Chemistry [M]. New York: John Wiley and Sons, 1982.
- [27] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions [M]. New York: Oxford, 1974.
- [28] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. J Nanopart Res, 2003, 5(3-4): 323-332.