

# 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 Fe<sup>2+</sup> 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 × 10<sup>3</sup> g·(m·in)<sup>-1</sup>。Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 吸附到纳米零价铁表面后被迅速地还原为 Cr<sup>3+</sup>, 生成的 Cr<sup>3+</sup> 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 之间的传输, Cr(VI) 得不到还原, 从而纳米零价铁对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 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 Xi-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 × 10<sup>3</sup> g·(m·in)<sup>-1</sup>. The conversion from Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> to Cr<sup>3+</sup> should be instantaneous when Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> is adsorbed 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> and Fe. Then Cr(VI) removal was primary controlled by the adsorption process.

**Key words** nanoscale zero-valent iron(Fe); Cr(VI); groundwater; 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。这样不但会破坏自然环境, 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>、Fe<sup>2+</sup><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: polarsxxx@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: cyjing@ceees.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.

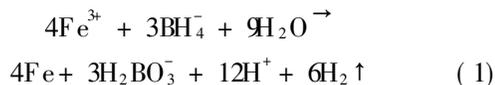
目前,已经有报道将纳米零价铁应用于去除铬渣<sup>[15]</sup>和废水<sup>[16]</sup>中的 Cr(VI).然而,应用纳米零价铁处理地下水中的 Cr(VI)还鲜有报道.同时,对纳米零价铁去除 Cr(VI)的反应机制,目前尚缺乏统一的认识.

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 Fe<sup>2+</sup>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 mol·L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(天津津科精细化工研究所)和 0.25 mol·L<sup>-1</sup> KBH<sub>4</sub>(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 的表征

将制备的纳米零价铁放入真空干燥箱中干燥 24 h (120℃),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 mol·L<sup>-1</sup> KCl 置于反应容器中,通过连续通入 N<sub>2</sub> 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 μm 滤膜过滤后测定溶液中 Cr(VI)及 Fe<sup>2+</sup>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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 Fe<sup>2+</sup>浓度的测定

水中 Fe<sup>2+</sup>浓度采用邻菲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 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 和 1 mL NH<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>,混合均匀,5 min 后用分光光度计测其吸光度,从而得到 Fe<sup>2+</sup>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.

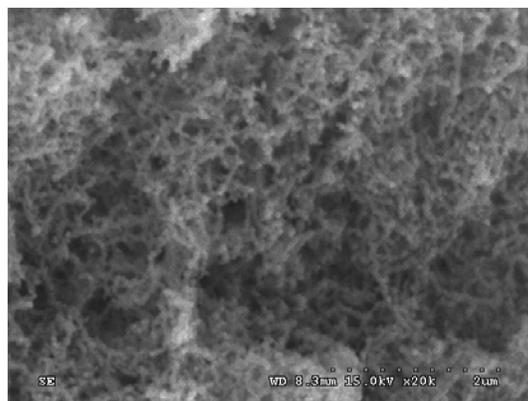


图 1 纳米零价铁的扫描电镜谱图

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 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>[21]</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 0.154 056 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.

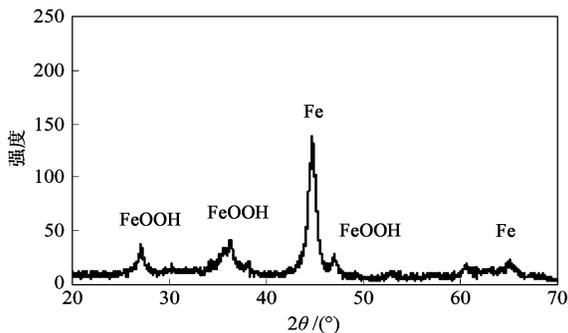


图 2 纳米零价铁 X射线衍射图  
Fig 2 XRD photograph of Fe

### 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%.

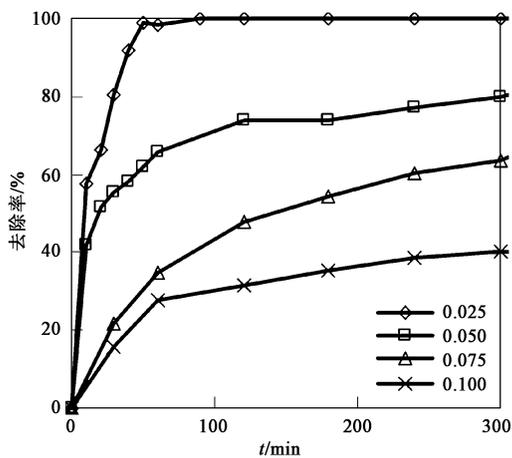
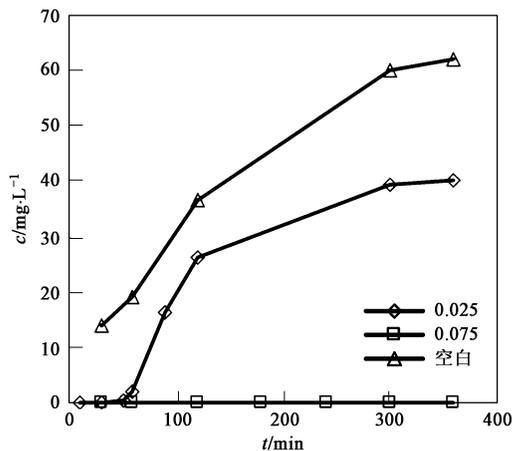


图 3 Cr(VI)去除率在不同 Cr(VI) /Fe质量比条件下随时间的变化关系  
Fig 3 Removal of Cr(VI) as a function of time with different initial Cr(VI) /Fe ratios

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  $Fe^{2+}$  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  $Fe^{2+}$  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  $Fe^{2+}$  浓度由初始的  $17 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  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  $Fe^{2+}$  浓度始终较低,其值介于  $10 \sim 127 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间.



空白:在  $N_2$  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  $Fe^{2+}$  浓度随时间的变化关系

Fig 4 Ferric 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.

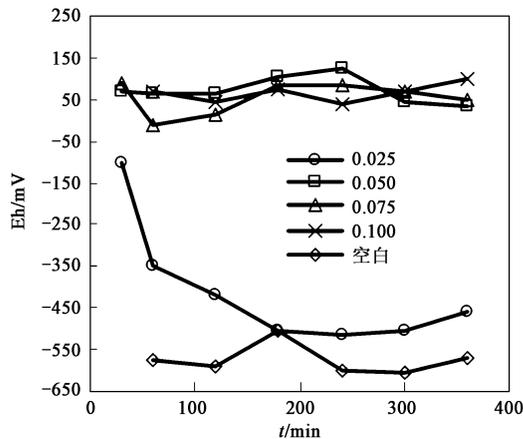


图 5 溶液氧化还原电位在不同 Cr(VI) /Fe质量比条件下随时间的变化关系

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%.

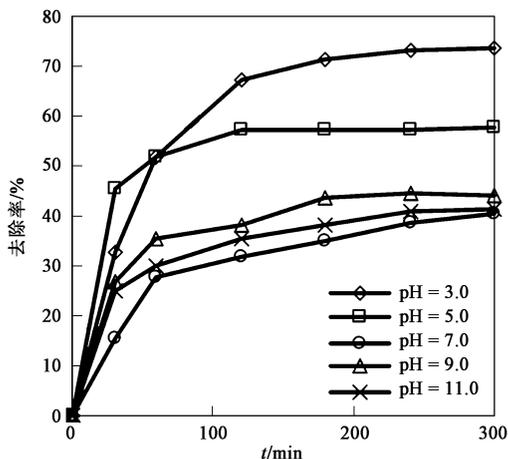


图 6 Cr(VI) 去除率在不同 pH 值条件下随时间的变化关系

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  $Fe^{2+}$  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  $Fe^{2+}$  浓度均呈现先上升后下降的趋势, 碱性条件下的  $Fe^{2+}$  浓度较低.

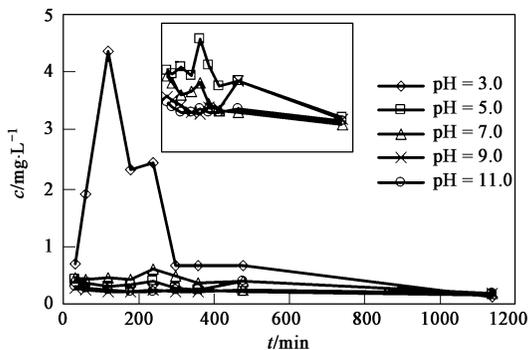


图 7  $Fe^{2+}$  浓度在不同的 pH 条件下随时间的变化关系

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:

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

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

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

### 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.

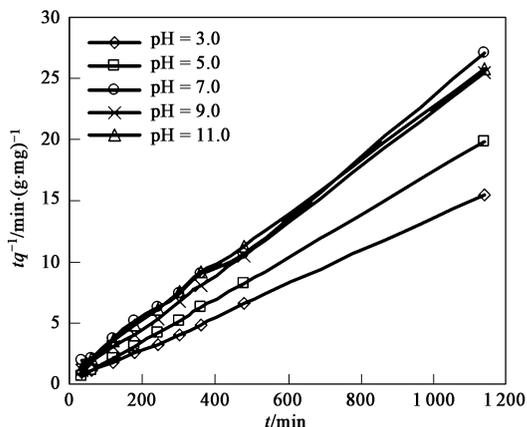


图 8 不同 pH 条件下纳米零价铁吸附 Cr(VI)  $t/q-t$  回归曲线

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

Table 1 Pseudo second-order rate parameters for sorption of hexavalent chromium on nanoscale zero-valent iron at different pH values

pH	$q_{eq}/mg \cdot g^{-1}$	$k/g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	$R^2$
3.0	76.2	$0.46 \times 10^{-3}$	0.9987
5.0	61.3	$2.32 \times 10^{-3}$	0.9999
7.0	42.8	$0.47 \times 10^{-3}$	0.9995
9.0	45.6	$1.03 \times 10^{-3}$	0.9995
11.0	42.7	$0.90 \times 10^{-3}$	0.9994

### 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  $pH = 7.0$  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.

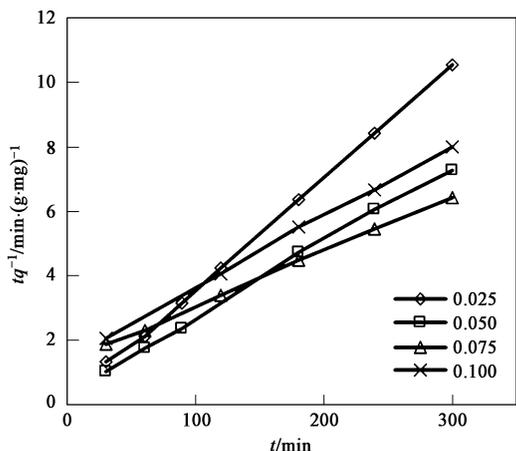


图9 不同初始Cr(VI)/Fe质量比条件下,纳米零价铁吸附Cr(VI) t/q-t回归曲线

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

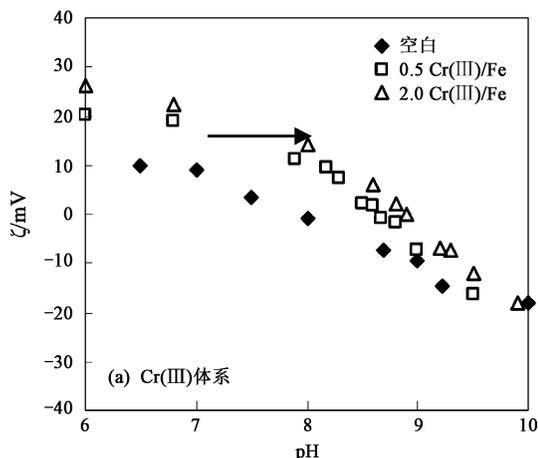
表2 不同初始Cr(VI)/Fe质量比条件下,纳米零价铁吸附Cr(VI)的拟二级动力学方程参数

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	$9.76 \times 10^{-3}$	0.9995
0.050	42.7	$1.51 \times 10^{-3}$	0.9985
0.075	59.2	$0.21 \times 10^{-3}$	0.9991
0.100	42.8	$0.47 \times 10^{-3}$	0.9995

### 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1h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3h时,纳米零价铁的零电位点pH值为8.01,较反应1h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1h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pH=8.35当反应进行到3h时,由拟二级动力学计算预测Cr(VI)的去除率仅为54.2%,后面2h的Cr(VI)去除率比前面1h明显降低.这可能是由于生成的 $\text{Cr-Fe}$ 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

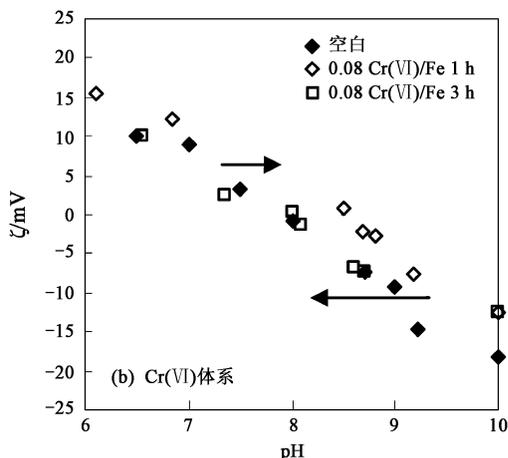


图10 纳米零价铁表面的Zeta电位

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

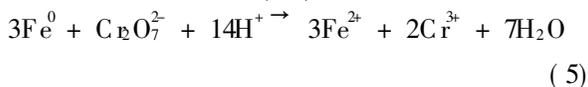
Table 3 Equations and parameters of translation between different forms of Fe and Cr

线标	方程式	组分的分界线	lgk	文献
1	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$	$Fe^{3+} / FeOH^{2+}$	- 2.4	[ 26]
2	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	13.1	[ 26]
3	$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+ + e^-$	$Fe^{2+} / FeOH^{2+}$	- 15.5	[ 26]
4	$Fe(OH)_2^+ + H^+ \rightarrow FeOH^{2+} + H_2O$	$Fe(OH)_2^+ / FeOH^{2+}$	4.7	[ 26]
5	$Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	$Fe(OH)_{3(s)} / Fe^{2+}$	17.9	[ 26]
6	$Fe(OH)_{3(s)} + 2H^+ + e^- \rightarrow FeOH^+ + 2H_2O$	$Fe(OH)_{3(s)} / FeOH^+$	9.3	[ 26]
7	$Fe(OH)_{3(s)} + H^+ + e^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_2O$	$Fe(OH)_{3(s)} / Fe(OH)_{2(s)}$	4.6	[ 26]
8	$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^+ + H^+$	$Fe^{2+} / FeOH^+$	- 8.6	[ 26]
9	$Fe(OH)_{2(s)} + H^+ \rightarrow FeOH^+ + H_2O$	$Fe(OH)_{2(s)} / FeOH^+$	4.6	[ 26]
10	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	$Fe^{2+} / Fe^0$	- 14.8	[ 26]
11	$FeOH^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow Fe^0 + H_2O$	$FeOH^+ / Fe^0$	- 6.2	[ 26]
12	$Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Fe^0 + 2H_2O$	$Fe(OH)_{2(s)} / Fe^0$	- 1.2	[ 26]
1'	$Cr^{0} \rightarrow Cr^{2+} + 2e^-$	$Cr^0 / Cr^{2+}$	- 33.5	[ 27]
2'	$Cr + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_{3(s)} + 3H^+ + 3e^-$	$Cr^0 / Cr(OH)_{3(s)}$	26	[ 27]
3'	$Cr^{2+} + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_{3(s)} + 3H^+ + e^-$	$Cr^{2+} / Cr(OH)_{3(s)}$	- 4.9	[ 27]
4'	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^-$	$Cr^{2+} / Cr^{3+}$	- 6.9	[ 27]
5'	$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$Cr^{3+} / Cr_2O_7^{2-}$	- 134.9	[ 27]
6'	$Cr^{3+} + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_{3(s)} + 3H^+$	$Cr^{3+} / Cr(OH)_{3(s)}$	11.8	[ 27]
7'	$2Cr(OH)_{3(s)} + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	$Cr(OH)_{3(s)} / Cr_2O_7^{2-}$	- 111.6	[ 27]
8'	$Cr(OH)_{3(s)} + H_2O \rightarrow CrO_4^{2-} + 5H^+ + 3e^-$	$CrO_4^{2-} / Cr(OH)_{3(s)}$	- 63.1	[ 27]
9'	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$	$Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$	- 2.4	[ 27]

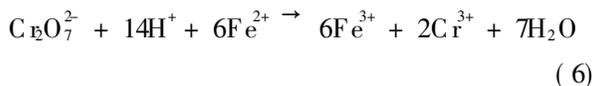
界线(浅体线)对应的Cr的总浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 当体系中Fe的浓度上升到  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,  $Fe^{2+}$ 与 $Fe(OH)_3$ 及 $Fe^{3+}$ 与 $Fe(OH)_2^+$ 的分界线将沿着图中箭头方向移动到虚线位置.  $Fe^{2+}$ 和 $Fe(OH)_2^+$ 这2种形态的浓度减小,  $Fe(OH)^+$ 随之消失, 出现了 $Fe^{2+}$ 与 $Fe(OH)_{2(s)}$ 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,  $Fe^{2+}$ 浓度进一步减小,  $Fe(OH)_2^+$ 消失, 出现了 $Fe^{3+}$ 与 $Fe(OH)_{3(s)}$ 的分界线. 此时,  $Fe^{2+}$ 与 $Fe(OH)_{3(s)}$ ,  $Fe^{3+}$ 与 $Fe(OH)_{3(s)}$ 和 $Fe^{2+}$ 与 $Fe(OH)_{2(s)}$ 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 $Fe^{2+}$ 可进一步还原Cr(VI), 反应方程式如下:



$Cr_2O_7^{2-}$ 首先被还原为 $Cr^{3+}$ , 生成的 $Cr^{3+}$ 吸附到纳米零价铁的表面, 然后 $Cr^{3+}$ 与纳米零价铁表面的羟基

氧化铁膜生成一种以 $C_xFe_{1-x}(OH)_3$ 或者 $C_xFe_{1-x}OOH$ 为主要成分的保护膜. 此时, 生成的 $C_xFe$ 膜将阻断电子在纳米零价铁与 $Cr_2O_7^{2-}$ 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 $Fe^{2+}$ <sup>[25]</sup>, 从而溶液中 $Fe^{2+}$ 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 $C_xFe$ 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 $Cr_2O_7^{2-}$ 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 $Fe^{2+}$ 占优势地位(图11). 生成的 $Fe^{2+}$ 可被Cr(VI)进一步氧化为 $Fe^{3+}$ , 因此该体系的 $Fe^{2+}$ 浓度小于空白体系的 $Fe^{2+}$ 浓度(图4). 当初始Cr(VI)/Fe质量比为0.075时, 生成的 $C_xFe$ 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



- [ 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 Fe<sup>0</sup> 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 ] Li Y Q, Phenat T, Lowry G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on nZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> 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 ] Uzun C, Shalwan T, Eroglu A E, *et al* Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co<sup>2+</sup> 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 Hazard 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, Amond 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, Smolton J, Eberl D D. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kulber 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