

纳米 Fe⁰ 对 Cr(VI) 的还原及其影响因素

刘文文, 邹影, 司友斌^① (安徽农业大学资源与环境学院, 安徽合肥 230036)

摘要: 采用纳米 Fe⁰ 还原水溶液中的 Cr(VI), 考察纳米 Fe⁰ 投加量、Cr(VI) 初始浓度、溶液 pH 值和有机酸等因素对 Cr(VI) 还原的影响。结果表明, 纳米 Fe⁰ 对 Cr(VI) 的还原效果明显, 其对 Cr(VI) 的还原率分别是铁粉和铁屑的 7 和 13 倍。Cr(VI) 溶液初始质量浓度为 20 mg · L⁻¹、Fe⁰ 投加量为 5 g · L⁻¹ 条件下, 反应 24 h 时纳米 Fe⁰ 对 Cr(VI) 的还原率达 82.7%。溶液低 pH 值可以促进 Fe⁰ 的腐蚀速度, 提高反应速率, 当 pH 值为 3.0 时还原效果最好。草酸、丙二酸和丁二酸对纳米 Fe⁰ 还原 Cr(VI) 均有明显的促进作用, 3 种有机酸对 Cr(VI) 还原率的提高幅度由高到低依次为草酸、丙二酸和丁二酸。

关键词: 纳米 Fe⁰; Cr(VI); 还原; 影响因素

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673 - 4831(2012)05 - 0559 - 04

Reduction of Hexavalent Chromium by Nanoscale Fe⁰ and Its Influencing Factors. LIU Wen-wen, ZOU Ying, SI You-bin (School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: An experiment was carried out on nanoscale zero-valent iron (NZVI) reducing Cr(VI) in water to explore effects of NZVI application rate, initial concentrations of Cr(VI), initial pHs, and organic acids on the reduction. It was found that NZVI efficiently reduced Cr(VI) in water at a rate 7 and 13 times higher than that of iron powder and filings, respectively. Under the condition of the initial concentration of Cr(VI) being 20 mg · L⁻¹ and the NZVI application rate being 5 g · L⁻¹, the reduction rate reached 82.7% after 24 h of incubation. Low pH solution promoted corrosion of NZVI, which raised Cr(VI) reduction rate. The highest reduction rate occurred in solution being 3.0 in pH. Among organic acids, oxalic acid, malonic acid and succinic acid all significantly improved the effect of NZVI reducing Cr(VI), and followed the order of oxalic acid > malonic acid > succinic acid.

Key words: nanoscale zero-valent iron (NZVI); hexavalent chromium; reduction; influencing factor

Cr(VI) 是一种对环境有持久性危害的有毒污染物, 它具有很强的氧化性、腐蚀性及致癌性^[1]。通常认为 Cr(VI) 的毒性比 Cr(III) 高 100 倍, 可引发严重的土壤和地下水污染^[2]。重金属不仅会直接影响植物的生长和发育, 而且会通过食物链进入人体, 进而危及人体健康^[3]。铬盐和金属铬是重要的工业原料, 其大量生产和利用可导致地下水、河道以及农田生态系统的严重污染^[4]。城市工业废水农用灌溉是目前污水处置及资源化利用的重要途径^[5], 而污水中可能存在大量的铬离子在土壤中积累, 这必然会对农田生态系统以及粮食生产产生不利影响^[6]。因此, 有效控制及治理水体和土壤铬污染是一项非常重要且紧迫的工作^[7]。

Fe⁰ 作为一种来源丰富、价格低廉的水处理剂得到了广泛应用。而纳米 Fe⁰ 具有更大的比表面积和更高的反应活性, 能更有效地处理水体中的污染物质, 受到水处理研究者的推崇^[8]。为此, 笔者采用纳米 Fe⁰ 还原水溶液中的 Cr(VI), 分别考察纳米 Fe⁰ 投加量、Cr(VI) 初始浓度、溶液 pH 值和有机酸

等因素对 Cr(VI) 还原的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试剂: 纳米 Fe⁰ 由中国科学院合肥物质科学研究院提供, $w > 99\%$, 片厚度 ≤ 100 nm, 片径 2 ~ 10 μm , 比表面积 > 11.7 m² · g⁻¹; 还原性铁粉, 平均粒径为 61 μm , 比表面积为 4.8 m² · g⁻¹; 工业铁屑, 粒径为 150 ~ 380 μm , 比表面积为 3.4 m² · g⁻¹; 重铬酸钾、草酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、酒石酸、二苯碳酰二肼、浓硫酸、无水乙醇和冰醋酸, 均为分析纯; 试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

以 50 mL 离心管为反应器, 于每个离心管中分别加入 20 mL 不同浓度的 Cr(VI) 溶液和一定质量

收稿日期: 2012 - 03 - 19

基金项目: 国家自然科学基金(40971182)

① 通信作者 E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn

的纳米 Fe^0 , 密封后置于恒温振荡器上在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下进行振荡, 于不同时间间隔取样。取样后以相对离心力 3 578 离心 5 min, 取上清液测定剩余 $\text{Cr}(\text{VI})$ 含量, 计算还原率。

1.3 测定方法与数据处理

$\text{Cr}(\text{VI})$ 采用二苯碳酰二肼分光光度法 (GB/T 7467—1987) 测定。具体步骤: 取上清液 5 mL (高浓度取 1 mL) 于 50 mL 容量瓶中, 定容后先加 $V(18.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ 浓硫酸}):V(\text{去离子水})=1:1$ 的稀释硫酸 0.5 mL, 再加 $V(14.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ 浓磷酸}):V(\text{去离子水})=1:1$ 的稀释磷酸 0.5 mL, 最后加 2 mL 显色剂充分混匀, 显色 5~10 min 后, 于 540 nm 处测定吸光度。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率 X 计算公式为

$$X = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, C_0 为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

采用火焰原子吸收法测定总铬含量, 差减法求得 $\text{Cr}(\text{III})$ 含量。

2 结果与讨论

2.1 Fe^0 粒径对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原效果的影响

在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe^0 投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 考察不同粒径 Fe^0 (铁屑、铁粉、纳米 Fe^0) 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原效果, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 纳米 Fe^0 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原效果明显, 反应 24 h 时 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率达 82.7%, 而铁粉和铁屑则分别只有 12.3% 和 6.5%, 纳米 Fe^0 的还原率约是铁粉和铁屑的 7 和 13 倍。究其原因, 主要是由于 Fe^0 粒径不同导致反应活性不同。

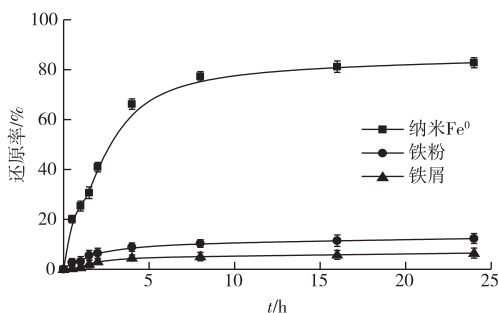


图1 纳米 Fe^0 粒径对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原效果的影响

Fig. 1 Effect of particle size of Fe^0 on $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction rate

$$E^0 = \phi_{\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})}^0 - \phi_{\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}}^0 \quad (2)$$

式(2)中, E^0 为总反应电动势, V; $\phi_{\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})}^0$ 为阴极反应电极电势, V; $\phi_{\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}}^0$ 为阳极反应电极电势, V。

在水溶液中, $\text{Cr}(\text{VI})$ 被还原为 $\text{Cr}(\text{III})$ 的反应式为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3\text{Fe}^0 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}^{2+}$ 。由式(2)计算得到上述还原反应的 $E^0 = 1.77\text{ V}$, 大于 0.2 V , 所以理论上 Fe^0 可以将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Cr}(\text{III})$ [9]。

2.2 纳米 Fe^0 还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的动力学

$\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、纳米 Fe^0 投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 48 h 内纳米 Fe^0 还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的动力学曲线见图 2。由图 2 可知, 反应初始阶段, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度急剧下降, 这是由于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 被迅速吸附到 Fe^0 表面并发生反应, 反应 10 h 后纳米 Fe^0 基本失去活性, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度下降幅度变缓; 同时, 反应体系中 $\text{Cr}(\text{III})$ 浓度随 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度的降低而升高。反应 48 h 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 质量浓度由初始值 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $3.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 还原率为 84.5%, 可见纳米 Fe^0 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原效果较好。

反应初期 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度高, 与纳米 Fe^0 的接触概率较大, 反应速度较快, 随着时间的推移, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原速度明显变慢。这一方面是由于反应物浓度降低导致反应速度变慢; 另一方面, 由 Fe^0 还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的方程式可知, 随着反应进行, Fe^{3+} 浓度和体系 pH 值升高, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀逐渐附着在纳米 Fe^0 表面, 使 Fe^0 颗粒表面钝化, 产生电子传递障碍, 抑制了还原反应的进行 [10]。

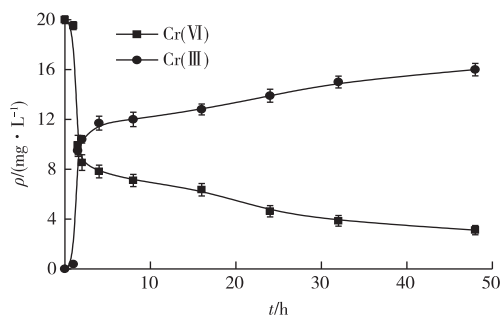


图2 纳米 Fe^0 还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curve of $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction by nanoscale Fe^0

2.3 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度对还原效果的影响

在纳米 Fe^0 投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 考察纳米 Fe^0 对不同初始质量浓度 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原效果, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率随初始浓度的升高而降低。反应 48 h 时初始质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液还原率最高, 可达 82.3%; $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度继续增大, 还原率迅速减小; 当质量浓度增加到 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 还原率不足 25%。可以推断, $\text{Cr}(\text{VI})$ 在纳米 Fe^0 表面有 2 个不同类型

的反应过程：一个是以纳米 Fe⁰ 吸附 Cr(VI) 为主的物理过程；另一个是纳米 Fe⁰ 还原 Cr(VI) 的化学过程。当溶液中 Cr(VI) 浓度较低时，被吸附到纳米 Fe⁰ 表面的 Cr(VI) 能被迅速还原，因而制约溶液中 Cr(VI) 残留浓度的主要是纳米 Fe⁰ 还原 Cr(VI) 的化学过程；当溶液中 Cr(VI) 浓度较高时，被纳米 Fe⁰ 吸附的 Cr(VI) 迅速增加，而只有与纳米 Fe⁰ 表面接触的 Cr(VI) 才能被还原，因此溶液中 Cr(VI) 的还原受到抑制。

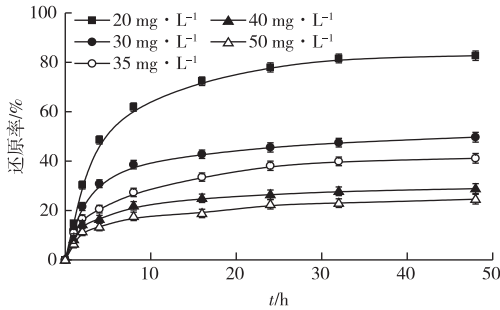


图3 Cr(VI) 初始质量浓度对还原效果的影响
Fig. 3 Effect of initial concentration of Cr(VI) on its reduction rate

2.4 纳米 Fe⁰ 投加量对 Cr(VI) 还原效果的影响

在 Cr(VI) 初始质量浓度为 20 mg · L⁻¹ 条件下，考察纳米 Fe⁰ 投加量对 Cr(VI) 还原效果的影响，结果如图 4 所示。

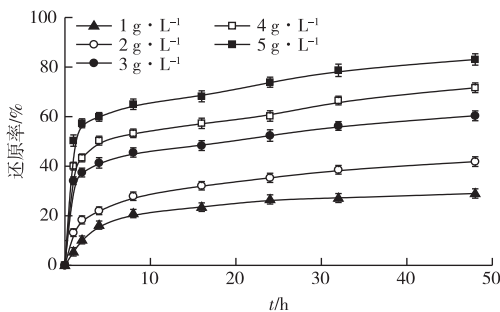


图4 纳米 Fe⁰ 投加量对 Cr(VI) 还原效果的影响
Fig. 4 Effect of nanoscale Fe⁰ dosage on reduction rate of Cr(VI)

由图 4 可以看出，增加纳米 Fe⁰ 投加量可以有效提高 Cr(VI) 的还原率。Cr(VI) 的还原率均表现为反应 10 h 内增长较快。纳米 Fe⁰ 投加量为 5 g · L⁻¹ 时，反应 5 h 时 Cr(VI) 的还原率达 60.4%，这主要是因为当纳米 Fe⁰ 投加量较大时，溶液中的 Cr(VI) 能被迅速吸附到 Fe⁰ 颗粒表面。

2.5 溶液初始 pH 值对 Cr(VI) 还原效果的影响

在 Cr(VI) 初始质量浓度为 50 mg · L⁻¹、纳米 Fe⁰ 投加量为 1 g · L⁻¹ 条件下，考察溶液初始 pH 值对 Cr(VI) 还原效果的影响，结果如图 5 所示。图 5 表明，溶液初始 pH 值对 Cr(VI) 还原效果有明显影响。初始 pH 值为 3.0 条件下 Cr(VI) 的还原效果最佳，还原率可达 94.2%；当 pH 值 > 3.0 时 Cr(VI) 还原率随 pH 值升高而迅速下降。

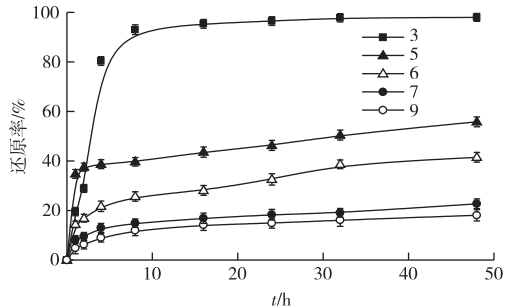


图5 溶液初始 pH 值对 Cr(VI) 还原效果的影响
Fig. 5 Effect of initial pH of the solution on reduction rate of Cr(VI)

厌氧条件下，Fe⁰ 在水中的腐蚀反应方程为 Fe⁰ + 2H₂O → Fe²⁺ + H₂ + 2OH⁻；有氧条件下，Fe⁰ 在水中的腐蚀反应方程为 2Fe⁰ + O₂ + 2H₂O → 2Fe²⁺ + 4OH⁻。可见，低 pH 值可以促进 Fe⁰ 腐蚀，提高反应效率；高 pH 值会促进氢氧化物钝化层的形成，使其附着在纳米 Fe⁰ 颗粒表面，阻碍还原反应的进行，从而导致 Cr(VI) 还原率下降。POWELL 等^[10] 认为 Fe⁰ 的还原机制是循环、综合的电化学腐蚀。ZHOU 等^[11] 研究了 25 °C 条件下、溶液初始 pH 值分别为 4、5、6 时 Cr(VI) 的去除效果，结果表明，当 pH 值 ≥ 5 时 Cr(VI) 不能被有效去除，这是由于在高 pH 值条件下，因 Fe⁰ 表面钝化导致 Cr(VI) 还原速率大大降低；而在低 pH 条件下，Fe⁰ 腐蚀产生的新生态 H₂ 和 Fe²⁺ 促进了 Cr(VI) 的还原反应，同时抑制了金属氢氧化物的生成，因此低 pH 值有利于 Cr(VI) 的还原。笔者试验发现，当溶液 pH 值增加到 9.0 左右时，由于有金属氢氧化物覆盖在 Fe⁰ 表面，反应活性降低，这与 LEE 等^[12] 的观察结果一致。

2.6 有机酸对纳米 Fe⁰ 还原 Cr(VI) 的影响

Cr(VI) 初始质量浓度为 50 mg · L⁻¹、纳米 Fe⁰ 投加量为 1 g · L⁻¹ 条件下，分别添加草酸、丙二酸和丁二酸，以探讨有机酸对纳米 Fe⁰ 还原 Cr(VI) 的影响。

从图 6 可以看出，有机酸单独存在时对 Cr(VI)

的还原能力很弱,反应24 h时3种有机酸对Cr(VI)的还原率都在10%左右。当有机酸和纳米Fe⁰共同作用时,草酸、丙二酸和丁二酸均能明显提高纳米Fe⁰对Cr(VI)的还原率,24 h时Cr(VI)的还原率分别为76.7%、59.4%和43.9%。有机酸能提高纳米Fe⁰对Cr(VI)的还原效率,一方面是由于有机酸的投加使溶液pH值降低,而酸性环境有利于纳米Fe⁰对Cr(VI)的还原;另一方面,酸根离子能与三价铬离子配位络合,使反应朝着有利于Cr(VI)向Cr(III)转化的方向进行。

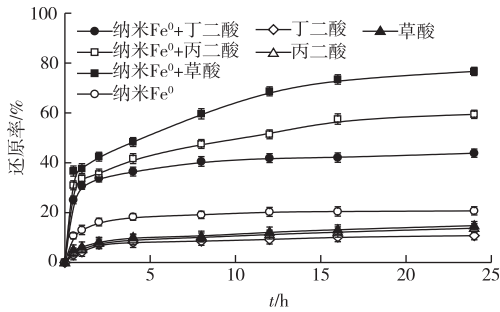


图6 有机酸对纳米Fe⁰还原Cr(VI)的影响

Fig. 6 Effect of organic acids on Cr(VI) reduction by nanoscale Fe⁰

3种酸根离子中,草酸根离子与三价铬离子的配位络合能力很强,丙二酸根次之,丁二酸根最弱^[13]。3种有机酸均有2个羧基可与三价铬离子配位络合,但由于碳原子数不同,所形成的螯环铬配合物的稳定性不同,其中五原子环和六原子环张力最小,螯合物最稳定,而五原子环普遍比六原子环更稳定^[14]。3种有机酸与三价铬离子形成的配合物稳定性由高到低依次为草酸、丙二酸和丁二酸,这与3种有机酸对Cr(VI)还原率的提高幅度相一致。

3 结论

(1)纳米Fe⁰对Cr(VI)的还原效果较好,其对Cr(VI)的还原率分别是铁粉和铁屑的7和13倍。Cr(VI)在纳米Fe⁰表面有2个不同类型的反应过程:一是以纳米Fe⁰吸附Cr(VI)为主的物理过程;另一个是纳米Fe⁰还原Cr(VI)的化学过程。

(2)Cr(VI)溶液初始质量浓度为20 mg·L⁻¹、纳米Fe⁰投加量为5 g·L⁻¹条件下,反应24 h内还

原率可达到82.3%。当溶液初始pH值为3.0时还原效果最好,且随着初始pH值的升高,Cr(VI)的还原率明显下降。

(3)草酸、丙二酸和丁二酸单独存在时对Cr(VI)的还原能力很弱,还原率约为10%。3种有机酸对纳米Fe⁰还原Cr(VI)均有明显的促进作用,对Cr(VI)还原率的提高幅度由高到低依次为草酸、丙二酸和丁二酸。

参考文献:

- [1] 李静,岳钦艳,李倩,等. 阳离子聚合物改性膨润土对六价铬的吸附特性研究[J]. 环境科学,2009,30(6):1738-1743.
- [2] YU X Z, GU J D, XING L Q. Differences in Uptake and Translocation of Hexavalent and Trivalent Chromium by Two Species of Willows[J]. Ecotoxicology, 2008, 17(8): 747-755.
- [3] 黄明,林华,张学洪,等. 施肥对大白菜吸收电镀污染土壤中重金属的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(3): 104-108.
- [4] 王威,刘东华,蒋悟生,等. 铬污染地区环境对植物生长的影响[J]. 农业环境保护, 2002, 21(3): 257-259.
- [5] 周立祥,胡露堂,戈乃珍,等. 城市污泥土地利用研究[J]. 生态学报, 1999, 19(2): 185-193.
- [6] 胡健,康贻军,杨连新,等. 水稻不同生育期土壤微生物区系对模拟Cr(VI)污水灌溉的响应[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(4): 94-97.
- [7] 徐加宽,王志强,杨连新,等. 土壤铬含量对水稻生长发育和产量形成的影响[J]. 扬州大学学报, 2005, 26(4): 61-65.
- [8] 刘振中,邓慧萍,詹健. 零价铁在水处理技术中的研究现状及发展趋势[J]. 工业水处理, 2007, 27(10): 14-16.
- [9] NIU S F, LIU Y, XU X H. Removal of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution by Iron Nanoparticles[J]. Journal of Zhejiang University: Biomedical and Life Science, 2005, 6(10): 1022-1027.
- [10] POWELL R M, PULS R W. Proton Generation by Dissolution of Intrinsic or Augmented Aluminosilicate Minerals for in Situ Contaminant Remediation by Zero-Valence-State Iron[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(8): 2244-2251.
- [11] ZHOU H, HE Y, LAN Y, et al. Influence of Complex Reagents on Removal of Chromium(VI) by Zero-Valent Iron[J]. Chemosphere, 2008, 72(6): 870-874.
- [12] LEE T, LIM H, LEE Y, et al. Use of Waste Iron Metal for Removal of Cr(VI) From Water[J]. Chemosphere, 2003, 53(5): 479-485.
- [13] 廖隆理. 制革化学与工艺学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 320.
- [14] 严金龙,孙汝东,柏云杉,等. 明胶的粘度行为和谱学特征[J]. 皮革化工, 1999, 16(6): 1-4.

作者简介: 刘文文(1985—),女,安徽贵池人,硕士生,研究方向为环境污染与控制。E-mail: 799264642@qq.com