

零价纳米铁对水中 Cr(VI) 的吸附动力学研究

冯靖微^{1,2}, 梁成华¹, 王黎², 张显龙², 张思阳²

1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110161
2. 沈阳化工大学环境与生物工程学院, 沈阳 110142

摘要 为开发新型环境材料, 改进治理技术以控制或修复污染水体中 Cr(VI), 采用 NaBH₄ 还原 Fe³⁺ 制备纳米级零价铁 (NZVI)。X 射线衍射 (XRD) 及扫描电镜 (SEM) 测试表明, 制备的纳米铁颗粒纯度高、粒径小、粒度均匀。以 Cr(VI) 为研究对象, 批试验考查了溶液初始浓度、NZVI 投加量、温度等条件对去除效果的影响, 研究了 NZVI 对 Cr(VI) 的吸附动力学。结果表明, 室温、pH 值为 6—7 时, NZVI 加入量为 0.15g/L, 水体中 Cr(VI) 浓度为 30.0mg/L 时, Cr(VI) 最大吸附量为 198.02mg/g, Cr(VI) 在 NZVI 上的吸附符合准二级动力学方程。实验结果显示, 纳米零价铁能快速去除水体中 Cr(VI); 溶液初始浓度、NZVI 投加量等是影响 Cr(VI) 去除的主要因素, Cr(VI) 去除率随反应温度和 NZVI 投加量升高而升高, 随初始浓度升高而降低。实验表明, 该纳米铁在废水除铬领域具有较好的应用前景。

关键词 零价纳米铁; Cr(VI); 去除率; 动力学

中图分类号 X52

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.24.004

Kinetics of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution with Nanoscale Zero-Valent Iron

FENG Jingwei^{1,2}, LIANG Chenghua¹, WANG Li², ZHANG Xianlong², ZHANG Siyang²

1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China
2. College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China

Abstract A new type of environmental materials, the Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI), was synthesized in aqueous solutions by reduction of Fe³⁺ with NaBH₄ in order to develop a new technology to control or remediate the polluted water containing Cr(VI). The characterization with X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) indicates that the prepared NZVI particles are uniform in distribution and small in diameter with high purity. In the batch removal of Cr(VI) from simulated wastewater, the influences of initial Cr(VI) concentration, temperature and NZVI loading on Cr(VI) reduction on the surface of the NZVI are studied. It is found that each gram of NZVI could remove 198.02 mg of Cr(VI) from the simulated wastewater containing 30.0mg/L of Cr(VI) with an initial pH of 6—7 at room temperature. The kinetics of the Cr(VI) removal is found to follow the pseudo-second-order rate equation. The study reveals that Cr(VI) can be efficiently removed by means of absorption of NZVI in the solution and the key to achieving a high removal rate lies in the appropriate handling of factors involving initial concentration of Cr(VI) and iron loading. The reduction rates are increased with the increase of temperature and iron loading but decreased with the increase of initial Cr(VI) concentration. The experimental data show that the NZVI is very attractive for the removal of Cr(VI) from wastewater.

Keywords nanoscale zero-valent iron; Cr(VI); removal efficiency; kinetics

0 引言

Cr(VI)主要来源于电镀、金属表面处理、制革、印染等行

业, 当 HCrO₄⁻、CrO₄²⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 进入环境后, 具有较高的毒性和环境危害性^[1]。饮用水中如果含有 Cr(VI), 会增加人体患肝癌、

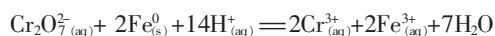
收稿日期: 2010-12-21; 修回日期: 2011-06-15

基金项目: 国家科技重大专项 (2008ZX07528-006-2)

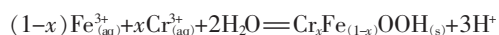
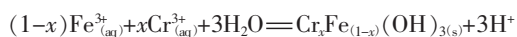
作者简介: 冯靖微, 讲师, 研究方向为环境新材料及污染物控制, 电子信箱: jwfeng0101@163.com; 梁成华 (通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: A032100118M), 教授, 研究方向为农业资源与环境, 电子信箱: liangl10161@163.com

皮肤癌及膀胱癌的可能性^[2]。因此,开发新型材料或改进治理技术以控制或修复污染水体中 Cr(VI)具有非常重要的意义。

Cr(VI)的传统处理方法之一是利用还原剂,如亚硫酸盐、亚铁盐或二氧化硫等,将水体中 Cr(VI)还原为 Cr(III),形成 Cr(III)^[3-4]或铁^[5-8]的沉积物后从水体中去除。近十多年来,利用零价铁制做可渗透反应墙去除地下水中的 Cr(VI)越来越受到人们的重视和肯定。其主要的去除机制包括:



Cr(VI)被零价铁还原为 Cr(III)后,以氢氧化物或羟基氧化物的形式沉积下来,得以去除^[5,9-13]。反应包括:



零价铁去除 Cr(VI)是一个快速反应过程,然而去除效率取决于零价铁类型及比表面积大小^[12]。纳米级零价铁由于高的表面活性及大的比表面积,大大优于普通铁屑、铁粉或微米级零价铁而成为热点研究领域^[14-16]。Zhang 等^[17]在 1997 年利用自制合成的纳米铁微粒对水体中 TCE 和 PCB_s 进行快速脱氯研究,2006 年又利用核壳结构纳米铁粒子对重金属 Ni(II) 进行稳定化去除^[18],后又在 2009 年对水体中的 As 进行同步氧化还原^[19],目的就是揭示纳米铁粒子所具有的独特性能及在环境领域的应用研究意义。Ai 等^[20]应用自制 Fe@Fe₂O₃ 核壳结构纳米线对水中 Cr(VI) 进行去除研究,发现该核壳结构纳米线对水中低浓度(≤8mg/L)Cr(VI) 具有较好的去除效果(去除率≥96%),但对较高浓度的 Cr(VI) 污染去除效果不显著。

本研究采用液相还原法合成纳米级零价铁(Nanoscale Zero-Valent Iron, NZVI),以 Cr(VI)为研究对象,通过批试验方式,考查纳米铁在低投加量条件下对 Cr(VI) 的吸附速率和去除效果,并对反应动力学进行研究,拟合反应动力学方程并计算反应速率,以期为含 Cr(VI) 地下水及废水的污染控制提供理论依据。

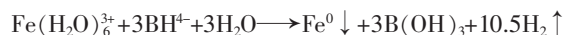
1 材料与方法

FeCl₃·6H₂O,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;NaBH₄,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;K₂Cr₂O₇,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

PHS-3C 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;TAS-990 原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;D8 Advance 扫描电子显微镜,德国布鲁克公司;JSM-6360LV 型 X-射线衍射仪,日本电子光学公司。

1.1 纳米级 Fe⁰ 的制备

将少量 FeCl₃·6H₂O 溶于去离子水中,加入少量淀粉和柠檬酸作为分散剂和络合剂,使之充分混合均匀,将 3.785g NaBH₄ 溶于 500mL 去离子水中形成水溶液,室温常压电动搅拌下缓慢滴加入 FeCl₃ 溶液中,溶液逐渐变为黑色,反应 30min,生产稳定黑色纳米铁微粒,用去离子水洗涤产品 3 次,无水乙醇清洗 1 次,然后真空抽滤,产品干燥。反应方程式为



1.2 纳米级 Fe⁰ 去除 Cr(VI) 的批试验

用重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)配置 Cr(VI)储备液,使其中 Cr(VI)浓度为 1g/L。然后用去离子水根据需要使用需要逐级稀释,分别取 100mL 稀释后溶液于三角烧杯中,放于振荡器中室温常压下震荡(200r/min),间隔一定时间取样,水样经 0.45μm 滤膜过滤后,对总铬进行测定,同时做空白实验以校正可能存在的误差。

(1) Cr(VI)初始浓度为 2.0,4.0,8.0,20.0,40.0mg/L,分别取 100mL 溶液,加入吸附剂量为 0.015g,振荡时间 300min。根据吸附前后 Cr 浓度的变化得出单位质量吸附剂的吸附量 q_t 。计算公式为

$$q_t = \frac{M(\text{Cr})}{W} = \frac{(c_0 - c_t)V}{W}$$

式中, q_t 为吸附量,mg/g; c_0, c_t 分别为 0 时刻及 t 时刻的 Cr(VI) 浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; W 为投加的纳米铁(吸附剂)的质量,g; M 为 Cr(VI) 的质量,g。

(2) NZVI 投加量影响试验:Cr(VI)初始浓度 20.0mg/L,取 100mL 溶液,加入 NZVI 量为 0.01—0.03g,振荡时间 210min。

(3) 温度影响试验:Cr(VI)初始浓度 30.0,40.0mg/L,取 100mL 溶液,加入吸附剂量为 0.015g,温度 15—40℃,振荡时间 300min。

(4) 吸附动力学曲线:Cr(VI)初始浓度 30.0mg/L,取 100mL 溶液,加入吸附剂量为 0.015g,振荡时间 300min。

除温度影响试验外,所有实验均在 pH 值为 6—7,温度 25℃,200r/min 震荡条件下重复进行。

1.3 总铬的分析方法

反应一定时间后取水样离心,并经 0.45μm 滤膜过滤后,采用火焰原子吸收法对总铬进行测定,二苯碳酰二肼分光光度法对 Cr(VI) 浓度进行测定。

2 样品表征

2.1 X 射线电子衍射的测试与分析

在室温常压条件下所制备的铁纳米颗粒 X 射线电子衍射(XRD)谱图如图 1 所示。

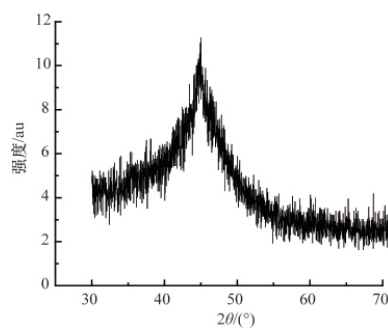


图 1 铁纳米颗粒 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the NZVI samples used in the experiments

由铁的标准衍射图样可知, 2θ 为 44.67° 及 65.3° 衍射峰代表了体心立方晶格(bcc)铁的(110)面及(200)面。由图 1 可见, 本谱图中在 $2\theta=44.7^\circ$ 存在一个弱的且宽化了的衍射峰, 比标准衍射峰可以确认, 这个峰位置与 bcc 铁的标准衍射图样中的最强峰——(110)面衍射峰相吻合。同时, 并没有看到任何铁的氧化物的衍射峰出现, 说明产品中几乎没有铁氧化物存在, 产品纯度较高。

2.2 扫描电镜 (SEM) 测试与分析

常温常压条件下对所制备的铁纳米颗粒进行电子显微镜扫描测试, 如图 2 所示。

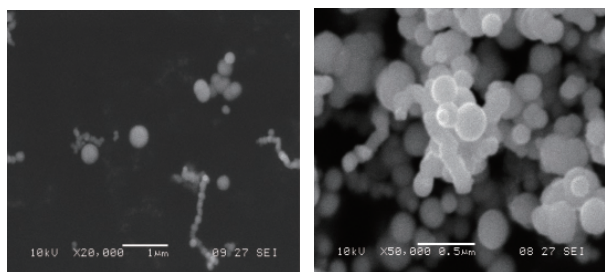


图 2 常温常压下制备的铁纳米颗粒电子显微镜扫描图
Fig. 2 SEM microgram of the NZVI samples prepared under ambient conditions

由图 2 可知, 铁纳米单个粒子呈球形, 表面光滑, 粒径 50—150nm。根据 Gibbs 理论, 在原子总数不变的情况下, 粒子外形应是表面能最低状态时的形状。对于具有立方晶格的铁而言, 能够达到最低表面能的形状为球形。这种粒子呈链状团聚, 这是由于磁性纳米粒子受地磁力、小粒子间的静磁力及表面张力等共同作用的结果。

3 结果与讨论

3.1 初始浓度对 Cr(VI) 去除的影响

25℃时, 纳米铁加入量为 0.015g, 即溶液中固液比为 0.015g:100mL 时, 浓度为 2.0—40.0mg/L 的 Cr(VI) 溶液中的吸附情况, 吸附量随时间变化如图 3 所示。

图 3 表明了吸附量随时间变化的趋势, 可以得到如下结论: (1) Cr(VI) 浓度在 2.0—8.0mg/L 范围内的吸附过程几乎均在 120min 内完成, 120min 后吸附量几乎没有变化, 说明在此浓度范围内吸附速率非常快; (2) 吸附 Cr 总量随初始 Cr(VI) 浓度的增高而增大, 这是因为随溶液中 Cr(VI) 浓度的增大, 纳米铁吸附剂表面的 Cr(VI) 相对增多, 而这也使得吸附剂表面的活性点与之撞击的几率增大, 导致最终吸附量有所增加, 这一现象与文献[21]—[22]报道相符。事实上由观测到的数据可知, 在本实验低浓度 (2.0—8.0mg/L) 范围内, 所有 Cr(VI) 的去除率均大于 96%, 但本实验中吸附剂投加量远远小于文献[20]报道的投加量 0.1g/L, 仅为其的 1/10, 去除率就达到与其相同的效果。这一结果可能与材料形状不同有关, 文献[20]中所合成的纳米铁为线状, 即纳米线; 而本研究中合成的纳米

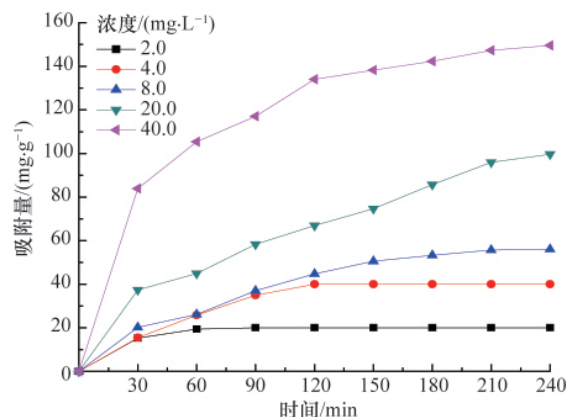


图 3 不同浓度 Cr(VI) 吸附量随时间的变化
Fig. 3 Effects of initial concentrations on removal of Cr(VI) ions with NZVI

铁为球状, 单独分散的纳米铁颗粒增大了比表面积, 从而增强了对重金属的脱除作用。

3.2 不同 NZVI 投加量对 Cr(VI) 去除的影响

鉴于吸附剂对 Cr(VI) 的良好去除效果, 考查了 Cr(VI) 浓度在 20.0mg/L 时不同 NZVI 投加量的去除情况, 如图 4 所示。

由图 4 可以得出, 对于 20.0mg/L 的 Cr(VI) 来说, 25℃, 300min, NZVI 投加量从 0.15g/L 逐渐增加到 0.3g/L 过程中, 对 Cr(VI) 去除率产生了一定影响。除投加量为 0.15g/L 时去除率为 82.26%, 其余浓度投加量的去除率都在 99% 以上, 说明 0.2g/L 的 NZVI 投加量完全能够满足较高浓度范围内 Cr(VI) 的去除。另外, 随 NZVI 投加量的增大, Cr(VI) 达到最大去除率所需时间越来越短, 这是因为随投加量增多, 反应物浓度相对增大, 使反应推动力有所增加所致。

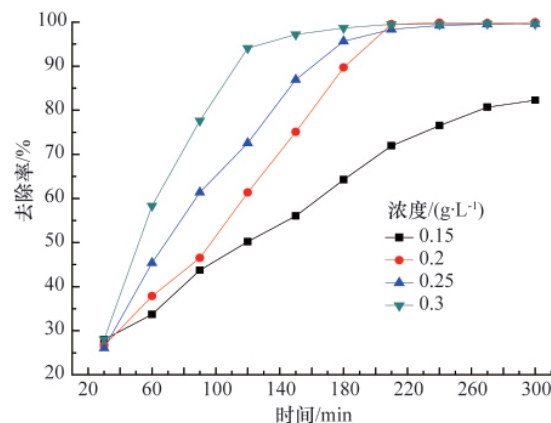


图 4 不同 NZVI 投加量对 Cr(VI) 去除的影响
Fig. 4 Effects of dosage on removal of Cr(VI) ions with NZVI

3.3 温度对 Cr(VI) 去除的影响

NZVI 投加量为 0.15g/L, 反应 300min 后, 温度对 30, 40mg/L Cr(VI) 水溶液去除影响如图 5 所示。由图可见, 温度对 Cr(VI) 的去除影响较为明显, 当温度由 20℃ 升高到 25℃

时去除率急剧增大,分别从 74.65%,79.25%增长到 96.61%和 96.45%,25—30℃曲线趋于平缓,30℃后表现出明显下降趋势,去除率从 98.5%,97.64%分别下降到 76.02%和 71.69%。由此可以得出结论,NZVI 对于 Cr(VI) 的去除过程,既包含物理吸附作用,又包含化学吸附过程。温度较低(由 15℃升高至 20℃)时,以物理吸附为主;当温度逐渐升高(由 20℃至 30℃),反应过程由物理吸附逐步过渡为化学吸附;30℃以后,体系达到化学吸附所需活化能,化学吸附过程则以非常可观的速率进行。

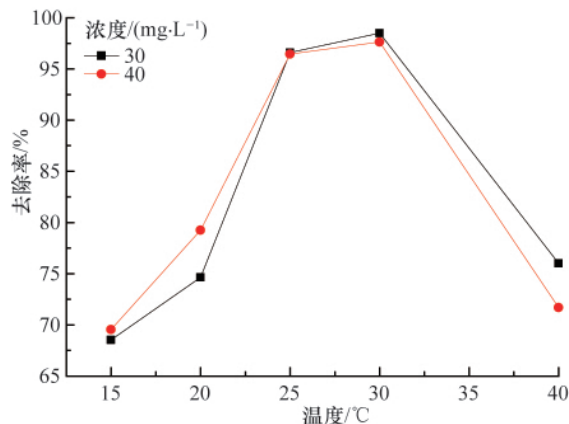


图 5 温度对 Cr(VI) 去除的影响

Fig. 5 Effects of temperature on removal of Cr(VI) ions with NZVI

3.4 吸附动力学

取 30mg/L 的 Cr(VI) 水溶液,投加的 NZVI 量为 0.15g/L,分别采用准一级^[23]和准二级^[24]速率方程对吸附动力学过程进行拟合,数据表明水溶液中的 Cr(VI) 吸附很好地符合准二级速率方程,线性相关系数 $R^2=0.9997$,拟合的直线如图 6 所示。

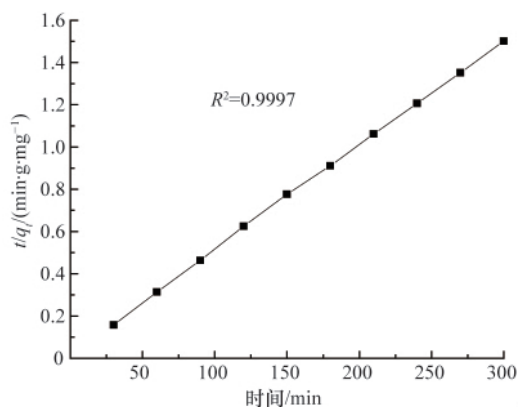


图 6 吸附动力学曲线

Fig. 6 Removal kinetics of Cr(VI) adsorption with NZVI

准二级速率方程的表达式为

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

对式(1)积分,可得

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2)$$

将式(2)改写为直线方程,可得:

$$t/q_t = 1/h + t/q_e$$

即

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

其中, $h = k_2 q_e^2$ 视为初始吸附速率, q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_2 为准二级速率常数。通过 t/q_t 对 t 作图可得一直线,通过直线的斜率和截距计算得到实际 k_2 为 0.001218g/(mg·min), q_e 为 198.02mg/g。由试验数据计算可得理论平衡吸附量为 200 mg/g,实际测得 q_e 值非常接近理论值,相关系数接近于 1,达到极显著水平。据此可以得出结论,吸附动力学特性很好地符合准二级速率方程,吸附速率随吸附剂投加量的增大而增大,同时表明吸附过程为物理吸附和化学吸附相结合的过程。

4 结论

(1) 相同吸附剂投加量下,平衡吸附量均随着初始浓度的增加而增加;不同吸附剂投加量下,吸附速率随吸附剂量的增大而增大,吸附达平衡时间随吸附剂量的增大而减小。

(2) NZVI 加入量 0.15g/L,温度 25℃,20mg/L 以下的 Cr(VI) 水溶液的去除率大于 99%。温度对去除效率影响明显,低温下发生物理吸附,温度逐步升高至某一数值时才会发生化学吸附。NZVI 与 Cr(VI) 的强吸附作用为物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

(3) 准二级动力学方程能极好地表达吸附全过程,25℃,Cr(VI) 浓度为 30mg/L 时,其最大吸附量可达 198.02mg/g,准二级吸附速率常数 k_2 为 0.001218g/(mg·min)。

参考文献 (References)

- [1] Xing Y, Chen X, Wang D. Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(4): 1439-1443.
- [2] Hsu C L, Wang S L, Tzou Y M. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in the presence of NO_3^- and Cl^- electrolytes as influenced by Fe(III)[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(22): 7907-7914.
- [3] Erdem M, Altundogan H S, Turan M D, et al. Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag[J]. *Hazard Mater B*, 2005, 126(1-3): 176-182.
- [4] Guha S, Bhargava P. Removal of chromium from synthetic plating waste by zero-valent iron and sulfate-reducing bacteria[J]. *Water Environ Res*, 2005, 77(4): 411-416.
- [5] Gheju M, Lovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron[J]. *Hazard Mater B*, 2006, 135(1-3): 66-73.
- [6] Hu J, Lo I M C, Chen G H. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 56(3): 249-256.
- [7] Erdem M, Tumen F. Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process[J]. *J Hazard Mater B*, 2004, 109(1-3): 71-77.
- [8] Altundogan H S. Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III)

- hydroxide-loaded sugar beet pulp[J]. *Process Biochem*, 2005, 40(3-4): 1443-1452.
- [9] Mukhopadhyay B, Sundquist J, Schmitz R J. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II)[J]. *J Environ Manage*, 2007, 82(1): 66-76.
- [10] Blowes D W, Ptacek C J, Jambor J L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(12): 3348-3357.
- [11] Chang L Y. Chromate reduction in wastewaters at different pH levels using thin iron wires: A laboratory study [J]. *Environ Prog*, 2005, 24(3): 305-316.
- [12] Melitas N, Chuffe-Moscoso O, Farrell J. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zero valent iron media: Corrosion inhibition and passive oxides effects [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(19): 3948-3953.
- [13] Yang J E, Kim J S, Ok Y S, *et al*. Mechanistic evidence and efficiency of the Cr(VI) reduction in water by different sources of zero valent irons [J]. *Water Sci Technol*, 2007, 55(1-2): 197-202.
- [14] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, 31(4): 111-122.
- [15] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2001, 191(1-2): 97-105.
- [16] Morrison S J, Metzler D R, Dwyer B P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: Reaction progress modeling [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 56(1-2): 99-116.
- [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] Li X Q, Zhang W X. Iron nanoparticles: The core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration[J]. *Langmuir*, 2006, 22(10): 4638-4642.
- [19] Mauricio A V, Yan W L, Li X Q, *et al*. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the core-shell structure [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(33): 14591-14594.
- [20] Ai Z H, Cheng Y, Zhang L Z, *et al*. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(18): 6955-6960.
- [21] Malkoc E, Nuhoglu Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 54(3): 291-298.
- [22] Sharma Y C, Weng C H. Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Hazard Mater*, 2007, 142(1-2): 449-454.
- [23] Vijayaraghavan K, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles[J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97(12): 1411-1419.
- [24] Ho Y S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat[D]. Birmingham: The University of Birmingham, 1995.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“第五届 ABB 杯全国自动化系统 工程师论文大赛”征文



中国自动化学会将于 2011 年 11 月 26—29 日在北京举行主题为“能源效率与可再生能源”的“第五届 ABB 杯全国自动化系统工程师论文大赛”。

征文范围:体现“能源效率与可再生能源”的自动化系统及相关实用技术及产品介绍;过程控制与自动化仪器仪表、电气自动化、模式识别与智能控制、控制与决策、系统集成、系统仿真、计算机控制与管理信息系统、人工智能与专家系统、现代企业信息化系统、自动化系统项目管理以及其他自动化相关产品和技术在钢铁、汽车、船舶、石油和天然气、石化、纺织、轻工、有色金属、装备制造和电子信息、物流、机械制造、电力发电、生态和环保、建筑、交通等领域的创新应用或典型应用;优化生产过程、改善产品品质、改良生产环境,可有效提高能源效率和生产效率,提高生产过程安全可靠性的自动化系统和控制技术;自动控制理论研究、国内外最新自动化系统新技术及产品发展动态综述;国内外高等院校自动化工程专业工程教育及发展模式研究。

论文截止日期:2011 年 9 月 30 日。

联系电话:010-57428837, 010-62521822。

电子信箱:caaorg@gmail.com。

网站:www.caa.org.cn。