

纳米零价铁去除地下水中亚硒酸盐的动力学及机理

梁丽萍¹, 杨文君², 关小红¹

(1.哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2.常州大学 环境与安全工程学院, 213000 江苏 常州)

摘要:为解决地下水中亚硒酸盐(Se(IV))污染问题,采用纳米零价铁为还原剂,考察溶液的pH、Se(IV)初始浓度以及溶液温度等因素对Se(IV)去除效果的影响.结果表明:纳米零价铁在厌氧条件下能够在短时间内将Se(IV)完全去除,速率常数随pH和初始硒浓度的升高而降低,随温度的升高而升高,利用阿伦尼乌斯方程得到其反应活化能为 $26.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.X射线吸收近边结构谱(XANES)进一步证明了在不同pH和浓度下,还原产物以Se(0)为主.水中Se(IV)的去除由吸附和还原引起,反应过程是水中Se(IV)先吸附到纳米铁表面,随后被还原为零价硒.纳米零价铁还原是一种有效去除水体中Se(IV)的方法.

关键词: 纳米零价铁;Se(IV);动力学;地下水

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)06-0020-05

Reductive removal of Se(IV) by nanoscale zero-valent iron under anoxic conditions: kinetics and mechanism

LIANG Liping¹, YANG Wenjun², GUAN Xiaohong¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, 213000 Changzhou, Jiangsu, China)

Abstract: Nano-zero valent iron (NZVI) was employed to remove Se(IV) from groundwater. The kinetics of Se(IV) removal by NZVI as functions of pH, initial selenite concentration and reaction temperature were investigated and the reaction products of Se(IV) with NZVI were determined with X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES). The results demonstrated that the Se(IV) could be rapidly removed by NZVI with pseudo first order reaction rate constants decreasing from 0.339 to 0.149 min^{-1} as pH increased from 4.0 to 7.0. Moreover, the removal rates of Se(IV) by NZVI at pH 6.0 dropped with elevating initial Se(IV) concentration. The activation energy of Se(IV) removal by NZVI was determined to be $26.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The XANES analysis unraveled that Se(IV) was removed by NZVI via adsorption followed by reduction to Se(0).

Keywords: nano-zero valent iron; selenite; kinetics; groundwater

水体中的硒主要以无机的硒酸根离子(SeO_4^{2-} , Se(VI))和亚硒酸根离子(SeO_3^{2-} , Se(IV))形式存在,其中Se(IV)的毒性比Se(VI)高10倍^[1],本研究以Se(IV)为目标污染物.目前去除水中Se(IV)的常用方法包括生物还原^[2]、含

二价铁的矿物还原^[3]、光催化^[4]、吸附^[5]等,但均存在去除效率低、反应周期长、吸附容量小的缺点,因此,开发实用、经济、有效的处理技术非常必要和紧迫.

纳米零价铁具有还原性强和反应速度快的特点,广泛用于去除污染水体中的重金属,是地下水和工业水修复的高效反应介质材料.与普通铁粉和铁屑相比,能更有效地去除重金属离子,纳米零价铁还原逐渐成为水体修复领域颇具潜力的新方法.近年来,利用纳米零价铁还原降解水中氯代有

收稿日期: 2013-08-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21277095);同济大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(0400219206).

作者简介: 梁丽萍(1984—),女,博士研究生;

关小红(1977—),女,教授,博士生导师.

通信作者: 关小红,guanxh@tongji.edu.cn.

机物、硝基化合物、重金属离子等的研究已取得一定成效,但去除水体中 Se(IV) 的研究很少.因此,采用纳米零价铁还原去除水体中的 Se(IV),系统考察其反应动力学及机理.

1 实验

1.1 试剂与材料

纳米铁(购于北京德科岛金纳米材料有限公司,出厂前表面已作钝化处理),实验过程中未经预处理直接使用.所购纳米铁的形貌和 XRD 谱如图 1 所示.亚硒酸钠、盐酸、氢氧化钠、MES(2-(N-吗啉基)乙磺酸-水)、TRIS(三(羟甲基)氨基甲烷)、乙酸、乙酸钠均为分析纯.均采用去离子水(Milli-Q Water)配备溶液.实验时用高纯 N₂(99.99%)吹脱去除水中溶解氧,使水中溶解氧的质量浓度低于 0.5 mg/L,以保持低水平的溶解氧质量浓度模拟实际的地下水.

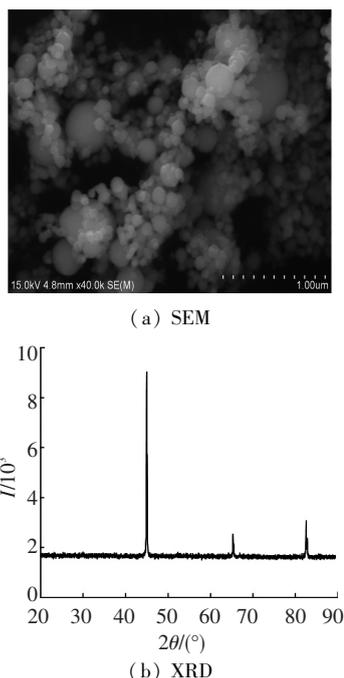


图 1 纳米零价铁的特征

1.2 还原实验

在厌氧条件下,利用低温恒温槽控温,投加缓冲溶液调节溶液 pH 并保持反应过程中 pH 恒定(pH=4.0 和 5.0 采用 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲; pH=6.0 采用 0.1 mol/L MES 缓冲; pH=7.0~8.0 采用 0.1 mol/L TRIS 缓冲),利用磁力搅拌器搅拌溶液,称取 0.05 g 纳米零价铁投加于含 500 mL 一定浓度 Se(IV)、氯化钠、缓冲溶液的广口瓶中,并开始计时.需要注意的是本研究中磁力搅拌器的转速较大,利用离心力可使铁粉较均匀地分散在水中.在既定时间用塑料注射器取 5 mL 样,过 0.22 μm 滤膜,置于聚四氟乙烯小管

中,加一滴 65% 的浓硝酸酸化至 pH<1.0,硒浓度由 Agilent ICP-OES 测定.体系中二价铁的测定使用紫外分光光度计(TU-1901),利用邻菲罗啉分光光度法(510 nm)测定.所有实验均重复二次以上.

1.3 分析测试方法

纳米铁的形貌采用日立 4700 场发射扫描电镜(FE-SEM)在 15 kV 放大 4 万倍的情况下拍照.纳米铁的晶型测定采用日本理学 DXR-8000 自动粉末衍射仪(XRD),在 40 kV 和 40 mA 条件下,2θ 角从 20°到 90°,步长 0.02°,每步 2 s 进行扫描.

不同 pH 和不同浓度反应 3 h 后的产物经真空抽滤机抽滤,冷冻干燥后,置于手套箱中保存,采用 XANES 谱技术确定反应产物中硒的价态.该技术利用上海光源 BL14W 线站提供的机时,在 Si(111)模式下,同步加速器能量为 3.5 GeV,电流为 150~210 mA,采用荧光模式对反应后固体粉末采谱.零价硒、四价硒和六价硒的标准谱使用零价硒粉、亚硒酸钠及十水硒酸钠为标样采用透射模式采谱.

2 结果与讨论

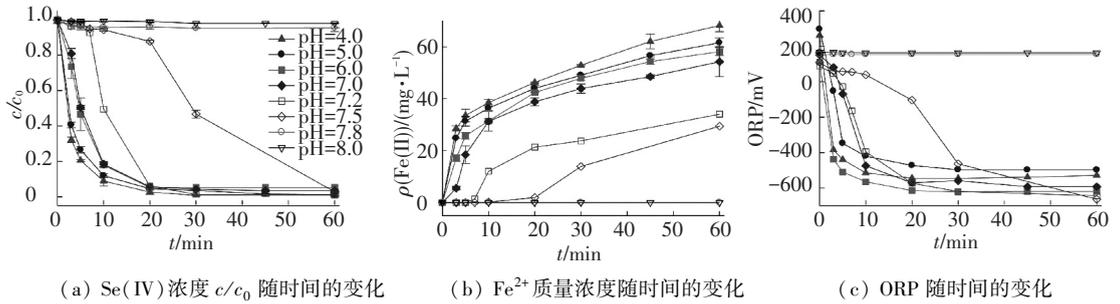
2.1 pH 对去除效果的影响

为考察 pH 对纳米铁去除 Se(IV) 的动力学影响,采用 0.1 g/L 纳米铁与 100 μmol/L 的 Se(IV) 反应,结果见图 2.可以看出,纳米铁在酸性和中性及偏碱性条件下可以有效地去除 Se(IV),60 min 时基本达 100%.利用假一级动力学对 pH=4.0, 5.0, 6.0 和 7.0 的反应数据进行模拟,结果见表 1.可以看出,纳米零价铁去除 Se(IV) 的过程在这些 pH 下可以很好地用假一级动力学拟合, R² 均大于 0.96.随着 pH 由 4.0 升高到 7.0, k_{obs} 从 0.339 降到 0.149 min⁻¹,半衰期(t_{1/2})从 2.04 增加到 4.65 min.在 pH=7.2 和 7.5 时,由于反应初期存在平台期,不能用假一级模拟,但 Se(IV) 分别在 30 和 60 min 内完全去除.然而在 pH=7.8 和 8.0 时,60 min 内几乎无 Se(IV) 被去除,这可能是由于在碱性条件下,大量氢氧根的存在导致纳米零价铁表面生成钝化膜.考虑到 pH 为 4.0~8.0 的范围内 H₂SeO₃ 的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为 2.62 和 8.23, HSeO₃⁻ 为主要的存在形态^[6],因此, pH 对速率常数的影响不能主要归因于 Se(IV) 的形态变化.在厌氧条件下,纳米铁的腐蚀产物是 Fe²⁺,而根据 XANES 的结果 Se(IV) 被还原为 Se(0),因此,纳米铁与 Se(IV) 的反应方程为



(1)

由式(1)可知,该反应是消耗氢离子的过程,随着 pH 升高,氢离子减少,导致反应速率稍有下降。



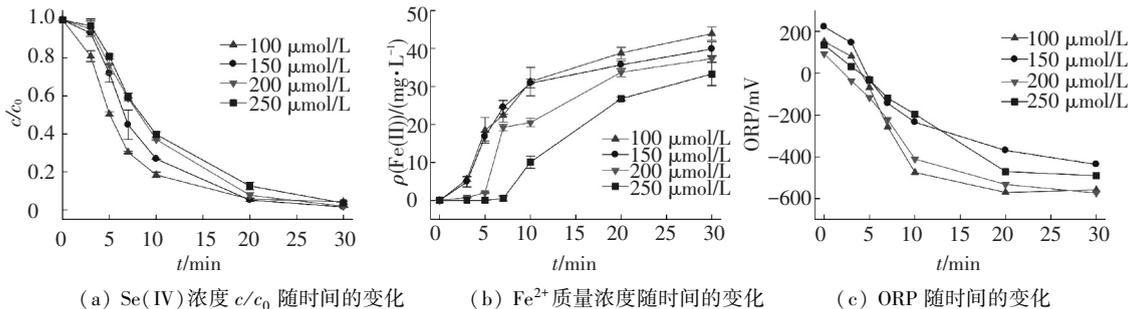
100 μmol/L Se(IV); 0.1 g/L NZVI; 0.01 mol/L NaCl; 25 °C

图 2 pH 对纳米铁去除 Se(IV) 的动力学影响

从 Fe²⁺ 质量浓度的变化趋势可见, pH 为 4.0~7.5 时, 60 min 时约有 29~70 mg/L 的 Fe²⁺ 释放, 但是在 pH=7.8 和 8.0 时, 60 min 内基本无 Fe²⁺ 释放, 证明在碱性环境下, 纳米铁表面生成的钝化膜阻止了纳米铁的腐蚀。从 ORP 的变化可以看出, pH 为 4~7.5 时 ORP 迅速从正值变为负值, 预示整个过程中主要以还原反应为主。但是 pH=7.8 和 8.0 时, ORP 基本恒定不变, 与前面观察到的现象一致, 进一步说明在酸性和中性条件下, 纳米零价铁更易腐蚀。

2.2 初始硒浓度对去除效果的影响

由图 3 可以看出, 当 Se(IV) 浓度从 100 μmol/L 升高到 250 μmol/L, 反应速率逐渐降低。对其进行



pH=7.0; 0.1 g/L NZVI; 0.01 mol/L NaCl; 25 °C

图 3 初始硒浓度对纳米铁去除 Se(IV) 的动力学影响

表 1 纳米零价铁在不同条件下去除 Se(IV) 的假一级速率常数及半衰期

ρ (NZVI)/ (g · L ⁻¹)	[Se(IV)]/ (μmol · L ⁻¹) (±0.1)	pH	T/ K	k_{obs} / min ⁻¹	$t_{1/2}$ / min	R^2
0.1	100	7.0	298	0.149	4.65	0.97
0.1	150	7.0	298	0.114	6.11	0.96
0.1	200	7.0	298	0.095	7.30	0.97
0.1	250	7.0	298	0.088	7.85	0.97
0.1	100	4.0	298	0.339	2.04	0.99
0.1	100	5.0	298	0.269	2.58	0.99
0.1	100	6.0	298	0.149	4.65	0.98
0.1	100	7.0	278	0.063	11.0	0.98
0.1	100	7.0	288	0.120	5.78	0.99
0.1	100	7.0	308	0.197	3.52	0.99

假一级模拟发现纳米铁对 Se(IV) 去除的假一级反应速率常数 k_{obs} 由 0.149 减小到 0.088 min⁻¹, 半衰期从 4.65 升高到 7.85 min (表 1)。即使 Se(IV) 的初始浓度高达 250 μmol/L, 30 min 内纳米铁依然可以将 Se(IV) 100% 去除。在整个反应过程中伴随着 Fe²⁺ 的大量释放, 且 Fe²⁺ 的释放随着 Se(IV) 浓度的升高而逐渐降低, 表明纳米铁的腐蚀速度随着污染物 Se(IV) 浓度的升高而降低。ORP 的变化进一步证明整个过程以还原为主, ORP 由 +200 mV 左右迅速降到 -600 mV 左右, 且维持恒定。由此可以得出纳米零价铁是一种有效处理水体中 Se(IV) 的方法, 反应迅速且对高浓度的 Se(IV) 污染依然保持较高的处理能力。

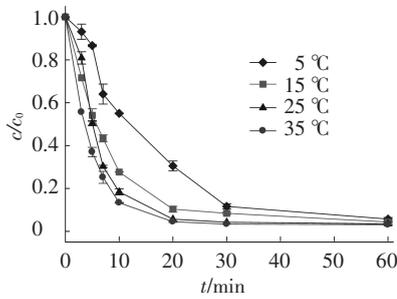
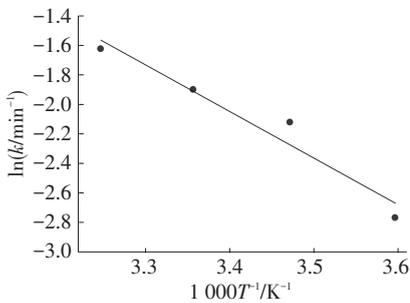
2.3 温度对去除效果的影响

由图 4 可以看出, 温度从 5 °C 升高到 35 °C, 纳米铁去除 Se(IV) 的假一级反应速率常数 k_{obs} 从 0.063 升高到 0.197 min⁻¹, 半衰期从 11.0 min 降到 3.52 min, 表明升高温度有利于反应的进行。利用阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 方程

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2)$$

对速率常数随温度的变化规律进行拟合, 发现 $\ln k$ 与 $1/T$ 呈现良好的线性关系, 根据图中直线的斜率可求出反应的活化能 E_a 为 26.26 kJ · mol⁻¹, 与纳米镍铁还原硒酸盐的活化能 29.5 kJ · mol⁻¹ 相

近^[7].对于一个普通的热力学反应,最适的反应活化能是 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[8],所以, $26.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的活化能表明该反应极易发生,并且在实际的水体中受温度的影响很小.早在1983年,埃文斯(Evans M G)和波兰尼(Palanyi M)提出化学反应活化能 E_a 与摩尔反应焓之间有线性关系,谢苗诺夫(Cemehob H H)将这一关系应用于放热和吸热反应中^[9].本实验中还原反应为吸热反应,对于吸热反应则有 $E_a = -0.75\Delta rH + 48.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,进而求得该反应的焓变为 $\Delta rH = 2.912 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.研究表明,在 $5 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 内,纳米铁可有效地去除 Se(IV) .

(a) Se(IV) 浓度 c/c_0 随时间的变化

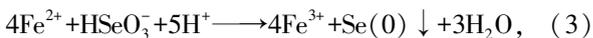
(b) 阿伦尼乌斯方程拟合结果

$100 \mu\text{mol/L Se(IV)}$; 0.1 g/L NZVI ; 0.01 mol/L NaCl ; $\text{pH}=6.0$

图4 温度对纳米铁去除 Se(IV) 的动力学影响

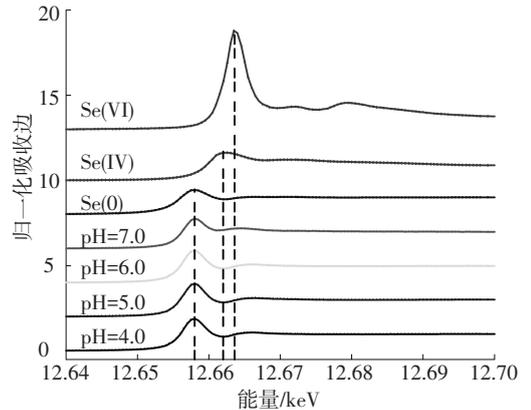
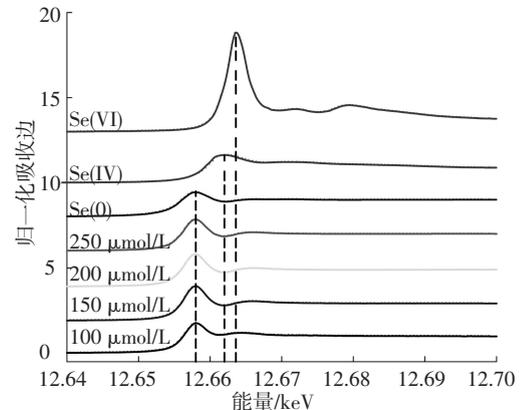
2.4 机理分析

纳米铁与 Se(IV) 首先发生的是表面反应, HSeO_3^- 通过吸附作用从溶液转移到零价铁表面,随后纳米铁以3种作用方式将污染物去除:零价铁本身的还原作用^[10](式(1));吸附在零价铁表面的二价铁是一种强还原剂,可以将亚硒酸还原(式(3))^[11];厌氧条件下,零价铁与水反应产生大量氢气,氢气也可以提供电子将 Se(IV) 还原^[12](式(4)).



为进一步验证 Se(IV) 与纳米铁反应后产物中硒的价态,取不同 pH 和不同初始 Se(IV) 浓度反应3 h后固体,冷冻干燥后利用上海光源 BL14W 线站的 XANES 技术(具体仪器操作见文献^[11])进行研究,整个过程中严格控制厌氧环

境,结果如图5所示.在不同 pH 和不同初始 Se(IV) 浓度条件下,还原产物的峰位与 Se(0) 的基本完全吻合.利用线性组分拟合(LCF)对其做定量分析,结果表明,在不同 pH 和不同初始 Se(IV) 浓度下, Se(IV) 被完全还原为 Se(0) .由于零价硒是固体,可以与反应中生成的铁氧化物或铁的氢氧化物发生共沉淀,从而易于从水中分离去除.由于在地下水中氧气含量较低,也阻止了污染物被氧化再次释放,达到了极好的去除效果.

(a) 不同 pH 条件下, $100 \mu\text{mol/L Se(IV)}$ (b) $\text{pH}=6.0$ 时不同初始 Se(IV) 浓度图5 纳米铁与 Se(IV) 反应3 h后固体产物 XANES 谱

3 结论与展望

1) 纳米铁还原是一种有效的去除 Se(IV) 的方法,且还原过程符合假一级反应动力学.

2) 纳米铁还原 Se(IV) 随着 pH 和浓度的升高反应速率常数降低,随着温度的升高速率常数变大,其反应活化能为 $26.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3) 纳米铁还原 Se(IV) 的还原产物为溶解度极低的 Se(0) 固体,且在该反应过程中释放的亚铁离子可以通过先调节 pH 至弱碱性然后进行曝气,利用空气的氧化能力将亚铁氧化成三价铁沉淀的方法去除.

4) 纳米铁颗粒作为一种新型功能材料,去除受污染水体中重金属的效能明显优于其他技术,

且纳米零价铁颗粒粒径小,易于在水体中迁移,可灵活应用于地下水和土壤的原位和异位修复.但目前纳米零价铁应用于实际工程修复还存在一些限制性条件,如成本较高;纳米颗粒对重金属的去除机理尚处于讨论阶段;纳米零价铁颗粒注入环境的长期效果如生态影响等也需要进一步研究^[13-14].

参考文献

- [1] LOYO R L D A, NIKITENKOS I, SCEINOSTA C, et al. Immobilization of selenite on Fe_3O_4 and $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ultrasmall particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:2451-2456.
- [2] KESSI J, SELMANN K W H. Similarities between the abiotic reduction of selenite with glutathione and the dissimilatory reaction mediated by *Rhodospirillum rubrum* and *Escherichia coli* [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2004, 279:50662-50669.
- [3] BRUGGEMAN C, MAES A, VANCLUYSEN J, et al. Selenite reduction in boom clay: effect of FeS_2 clay minerals and dissolved organic matter [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137:209-221.
- [4] SANUK I S, ARA I K, KOJIM A T, et al. Photocatalytic reduction of selenate and selenite solutions using TiO_2 powders [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1999, 30:15-20.
- [5] ROVIRA M, GIMENEZ J, MARTINEZ M, et al. Sorption of selenium (IV) and selenium (VI) onto natural iron oxides: goethite and hematite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150:279-284.
- [6] KANG M L, CHEN F, WU S, et al. Effect of pH on aqueous Se(IV) reduction by pyrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45:2704-2710.
- [7] MONDAL K, JEGADEESAN G, LAVLVANI S B. Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43:4922-4934.
- [8] FAN J, GUO Y H, WANG J J, et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166:904-910.
- [9] 刘国杰, 黑恩成. 物理化学导读 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 335-341.
- [10] LIANG L P, JIANG X, YANG W J, et al. Kinetics of selenite reduction by zero-valent iron [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, doi: 10.1080/19443994.2013.862868.
- [11] LIANG L P, YANG W J, GUAN X H, et al. Kinetics and mechanisms of pH-dependent selenite removal by zero valent iron [J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5846-5855.
- [12] CHUNG J, RITTMANN B E, HER N, et al. Integration of H_2 -based membrane biofilm reactor with RO and NF membranes for removal of chromate and selenate [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2010, 207:29-37.
- [13] 王静波, 田海风. 纳米零价铁在水处理中的应用研究 [J]. *山西水利*, 2012(3): 36-38.
- [14] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛, 等. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1349-1354.

(编辑 刘 彤)