

# Quantitative Evaluation of the Activity of Nano-Zero Iron Reduction Reaction on Garlic Waste

Jiehao Xue<sup>1</sup>, Zhi Wang<sup>1</sup>, Kai Huang<sup>1\*</sup>, Hongyu Zhou<sup>2</sup>, Yaqiang Li<sup>2</sup>, Junyou Liu<sup>2\*</sup>, Ying Huang<sup>2</sup>, Yanli Yin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing

<sup>2</sup>Beijing Keda Advanced Technology Company, Beijing

Email: xujiehao@qq.com, \*lly58@163.com, \*khuang@metall.ustb.edu.cn

Received: Nov. 12<sup>th</sup>, 2018; accepted: Nov. 28<sup>th</sup>, 2018; published: Dec. 5<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Nano-zero-valent iron has been widely used in the field of environmental pollution control due to its high efficiency of reduction and environmental friendliness. This study discusses the preparation of nano-zero-valent iron as well as the comparison of the characteristics of several nano-sized zero-valent iron preparation methods. In this study, we also aimed at the quantitative evaluation of the zero-valent iron reduction activity of nano-particles, and proposed an analytical test method based on the  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  system. The method is sensitive and accurate in measurement and can be applied to the quantitative determination of the zero-valent iron reduction activity evaluation. On this basis, we made a comparative study of the retention ability of the prepared nano-zero-valent iron in reducing activity under a variety of storage conditions, screening and determining the appropriate storage medium, storage time and other conditions, and it was found that anhydrous ethanol can be used as a storage medium, 60% absolute ethanol + 40% deionized water for three days, the reaction time of one hour, to keep the reduction effectiveness of freshly prepared samples. Research can provide valuable reference and guidance for the preservation and transportation of nano-zero-valent iron materials. The basic data obtained in this work will be of good reference for improving the preparation, storage and application of the existing nano-zero-valent iron materials.

## Keywords

Garlic Waste, Nano-Zero Valent Iron, Reduction Activity Evaluation

---

\*通讯作者。

# 大蒜废弃物负载纳米零价铁还原反应活性的定量评价研究

薛捷豪<sup>1</sup>, 汪智<sup>1</sup>, 黄凯<sup>1\*</sup>, 周洪宇<sup>2</sup>, 李亚强<sup>2</sup>, 刘俊友<sup>2\*</sup>, 黄瑛<sup>2</sup>, 尹衍利<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京

<sup>2</sup>北京科大科技园有限公司, 北京

Email: xujiehao@qq.com, \*ljy58@163.com, \*khuang@metall.ustb.edu.cn

收稿日期: 2018年11月12日; 录用日期: 2018年11月28日; 发布日期: 2018年12月5日

## 摘要

纳米零价铁以其高效还原性、对环境的友好性等特点, 在环境污染治理领域得到了广泛应用。本研究探讨了纳米零价铁的制备方法以及比较了几种纳米级零价铁制备方法的特点。本研究还针对纳米零价铁还原活性的定量评价问题进行了探讨, 提出了基于  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  体系的分析测试方法, 该方法反应灵敏、测量精确, 能很好地应用于纳米零价铁还原活性的定量评价。在此基础上, 我们对所制纳米零价铁在多种保存方式下还原活性的保持能力进行了对比研究, 筛选确定了合适的保存介质、保存时间等条件, 发现无水乙醇可作保存介质, 60%无水乙醇 + 40%去离子水保存三天, 反应时间一个小时, 对六价铬的还原效果可与新鲜制备的样品一样。本实验研究可对纳米零价铁材料的保存和运输提供有益的借鉴和指导。本研究工作获得的基础数据对于改进现有纳米零价铁材料的制备、保存及应用方法都会有较好的借鉴意义。

## 关键词

大蒜废弃物, 纳米零价铁, 还原活性评价

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

纳米零价铁是一种化学还原性很强的还原剂, 因其特有的表面效应和小尺寸效应, 从而具有优越的吸附性能和很高的还原活性, 因此纳米零价铁还原技术是目前的研究热点之一[1]-[7]。

纳米级零价铁的制备总体上可分为物理法和化学法。物理法包括蒸发凝聚法、溅射法和高能机械球磨法。化学法主要分为液相化学还原法、活性氢-熔融金属反应法、气相化学还原法和气相热分解法, 常用的化学还原法是利用还原剂将铁盐或其氧化物等还原制得纳米大小零价铁颗粒, 反应有固相还原、液相还原和气相还原。

纳米零价铁还原活性很强, 化学性质不稳定, 易被氧化。尽管纳米零价铁在环境污染物的去除方面取得了较好的效果, 但主要通过表面反应[8]行为途径来降解氯代有机污染物的纳米零价铁, 其去除效率

受零价铁传质能力的限制,液相中纳米铁与疏水性有机物的不同极性将导致零价铁与污染物间电子转移效率低而难以充分发挥作用。另需注意的是,纳米零价铁的制备过程容易发生团聚,制备完成后极易被氧化,这种特点也影响了它的实际应用效果。对于某些污染物,尤其是持久性有机污染物,单独使用纳米零价铁并不能得到满意的效果,甚至在降解过程中会转化为毒性更大的污染物[9]-[15]。

考虑到 $\text{CrO}_4^{2-}$ 是典型的氧化性高价离子,极易被还原成为 $\text{Cr}^{3+}$ ,又考虑到纳米零价铁强烈的还原性,由此我们想到采用 $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 体系来作为定量反映零价铁还原性。由此,只需要测试各种条件下所得零价铁引起六价铬浓度的变化,就可判断出零价铁的还原性。显然,还原活性越强,更多的六价铬会被还原成三价铬。

虽然不少的公开文献报道了纳米零价铁对六价铬的脱除效果[16][17][18][19],但是这些工作都是基于六价铬作为有毒污染物的角度来开展的,很少有研究是从活性角度来开展针对性研究的,显然,后者的研究工作具有更普遍适用性和影响性。

## 2. 实验方案和实验设计

### 2.1. 实验试剂及仪器

试验试剂及仪器如表 1、表 2 中所示。

Table 1. Experimental instruments

表 1. 实验仪器

实验仪器	仪器型号	生产厂家
可见分光光度计	UV-2000	UNICO
恒温振荡箱	BS-1E	常州国华电器有限公司
实验室 pH 计	PHSJ-3F	上海精科
磁力加热搅拌器	78-1	金坛市医疗器械厂
电热鼓风干燥箱	WD841-1	吴江万达电热设备有限公司
真空抽滤机	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
移液枪		Dragon Laboratory Instruments

Table 2. Test reagents

表 2. 试验试剂

试剂名称	化学式	纯度级别	生产厂家
六水合氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钠	$\text{NaBH}_4$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸	$\text{H}_3\text{PO}_4$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	$\text{NaOH}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	北京市化工厂
二苯碳酰二脲	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
大蒜废弃物			山东金乡县

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 静态吸附试验

静态吸附实验是常规的吸附实验方法，其具体流程为在锥形瓶中，取一定质量的吸附剂与一定体积的六价铬溶液混合，在恒温振荡器中振荡，反应一段时间，取出过滤，再检测滤液中六价铬浓度，即可判定纳米零价铁的反应活性。

### 2.2.2. 金属离子浓度检测方法

本论文采用原子吸收分光光度计即 AAS 及电感耦合等离子体光谱仪即 ICP 等仪器，检测目标溶液中的金属离子浓度。

### 2.2.3. Cr(VI)浓度检测方法

采用二苯基碳酰二肼分光光度法检测溶液中的 Cr(VI)浓度，检测方法遵循中华人民共和国国家标准 GB7267-87 文件。取一定体积样品于 50 mL 比色管中，加纯净水稀释至标线，依次加入 0.5 mL 硫酸溶液 (1:1) 及 0.5 mL 磷酸溶液 (1:1)，摇晃均匀，加入 2 mL 二苯基碳酰二肼显色剂，摇晃均匀，待 5~10 min 后，在光程 540 nm 处，用 10 或 30 mm 的比色皿，以水作参比，测定吸光度。

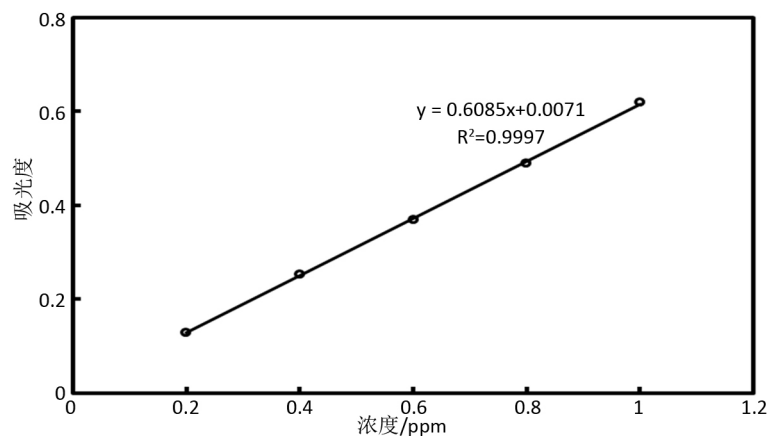


Figure 1. Cr(VI) concentration determination standard curve  
图 1. Cr(VI)浓度测定标准曲线

绘制的标准曲线如图 1 所示，可根据所测样品的吸光度以及标准曲线的拟合方程式计算得到 Cr(VI) 的浓度。拟合方程式表示为：

$$y = 0.608x + 0.007$$

此式的相关系数为  $R^2 = 0.999$ ，表明拟合良好。

溶液中的总 Cr 浓度采用原子吸收分光光度法检测。溶液中 Cr(III) 浓度可由总 Cr 浓度减去 Cr(VI) 浓度得到。

### 2.2.4. 氧化还原电位检测方法

ORP (Oxidation-Reduction Potential) 即氧化还原电位 [20] [21]。ORP 作为介质 (包括土壤、天然水、培养基等) 环境条件的一个综合性指标，可用用来表征介质氧化性或还原性的相对程度。水中的每一种物质都有其特有的氧化还原特性，氧化还原电位越高，其氧化性也就越强，氧化还原电位越低，其氧化性也就越弱。电位为正表示溶液显示出氧化性，为负则说明溶液显示出还原性。ORP 电极可使用于任何 pH/mv 测定计上，使用时可直接使用，无需标定，只有当对 ORP 电极品质或是测试结果有疑问时，可用 ORP 标准溶液检查其电位是否在 200~275 mv 之间，用以判断 ORP 电极或仪器的好坏。

### 2.2.5. 吸附量及吸附容量表示

吸附效率( $A$ )以及吸附容量( $Q$ )如下式:

$$A = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (2)$$

式中  $C_i$  和  $C_e$  分别是目标溶液的起始浓度和吸附达平衡后的浓度, 单位为 mg/L,  $W$  为吸附剂的质量, 单位为 mg;  $V$  为目标溶液的体积, 单位为 mL。

## 3. 负载纳米零价铁大蒜皮废弃物对 Cr(VI) 的还原实验结果

### 3.1. 初始 pH 的影响

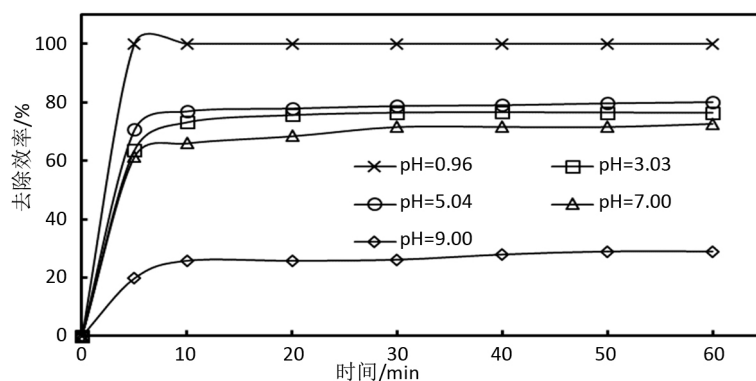


Figure 2. Effect of time on the efficiency of CMGR-Fe<sup>(0)</sup> treatment of Cr(VI) under different pH conditions  
图 2. 不同 pH 条件下时间对 CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 处理 Cr(VI) 效率的影响

研究表明, pH 值对 CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 催化还原处理污染物影响很大。pH 值较低时, 促进了 Fe<sup>(0)</sup> 表面的腐蚀, 使得 Fe<sup>(0)</sup> 表面活性较高, 故利于 Cr(VI) 的去除; pH 值较高时, 由于 Fe<sup>(0)</sup> 表面形成的铁氧化物以及铁氢氧化物在 Fe<sup>(0)</sup> 表面形成了一层表面钝化层, 降低了 Fe<sup>(0)</sup> 的表面活性, 抑制了 Cr(VI) 的去除。

图 2 及图 3 表明, CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 对 Cr(VI) 的去除效率随着 pH 值得降低而升高, 当 pH = 0.96 时, 对 Cr(VI) 的去除效率可以达到 100%, 当 pH = 9.00 时, 对 Cr(VI) 的去除效率则仅为 28.97%。以上结果表明, 酸性条件有利于 CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 对 Cr(VI) 的去除。

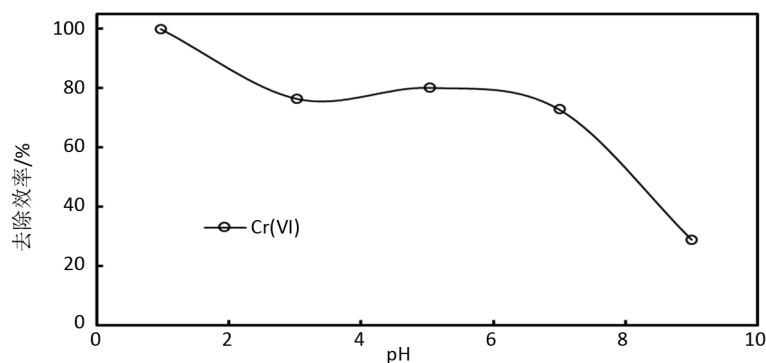
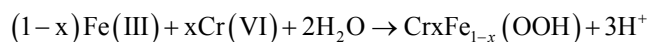
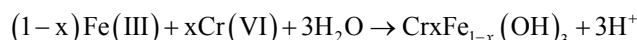
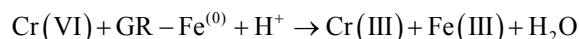


Figure 3. Effect of CMGR-Fe<sup>(0)</sup> on removal efficiency of Cr(VI) at different pH  
图 3. 不同 pH 下 CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 对 Cr(VI) 去除效率的影响

### 3.2. 反应机理

具体反应机理可由下式解释:



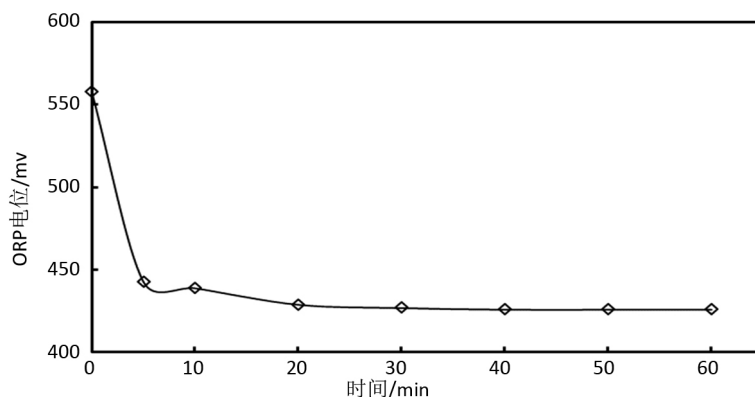
同样可以看到, CMGR-Fe<sup>(0)</sup>与 Cr(VI)反应的速率很快, 反应基本上到 10 min 左右已达到平衡, 此后去除效率则保持在一个相对稳定的数值。这可以解释为, CMGR-Fe<sup>(0)</sup>同 Cr(VI)反应生成的 Cr(III)以及 Fe(III)共沉淀生成 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>或是 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OOH), 随着 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub>或是 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OOH)的生成并且覆盖在 CMGR-Fe<sup>(0)</sup>表面, 这种覆盖阻碍了 Fe<sup>(0)</sup>与 Cr(VI)的接触, 导致反应活性位点的减少, 故对 Cr(VI)的去除效率在反应到 10 min 左右达到一个相对稳定值。反应前后 pH 变化如表 3 所示。

**Table 3.** Changes in pH before and after removal of Cr(VI)

**表 3.** 去除 Cr(VI)前后 pH 值变化

	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
<b>0.96</b>	0.91	0.91	0.90	0.92	0.93	0.93	0.95
<b>3.03</b>	9.08	9.14	9.00	9.03	8.99	9.01	8.99
<b>5.04</b>	9.41	9.35	9.33	9.31	9.29	9.28	9.19
<b>7.00</b>	9.49	9.47	9.44	9.43	9.36	9.33	9.31
<b>9.00</b>	9.24	9.25	9.26	9.18	9.25	9.24	9.19

从表 3 可以看出, 反应后的 pH 值均有所升高, 证明反应过程是一个消耗 H<sup>+</sup>的过程。pH = 1 时, Fe<sup>(0)</sup>被酸腐蚀, 生成 Fe(II), Fe(II)水解生成氢氧化亚铁, Fe(II)氧化形成的 Fe(III)易水解生成氢氧化铁, 消耗 OH<sup>-</sup>, 产生 H<sup>+</sup>, 所以前后 pH 变化不是很大。pH = 0.96 时的 ORP 值变化如图 4 所示。

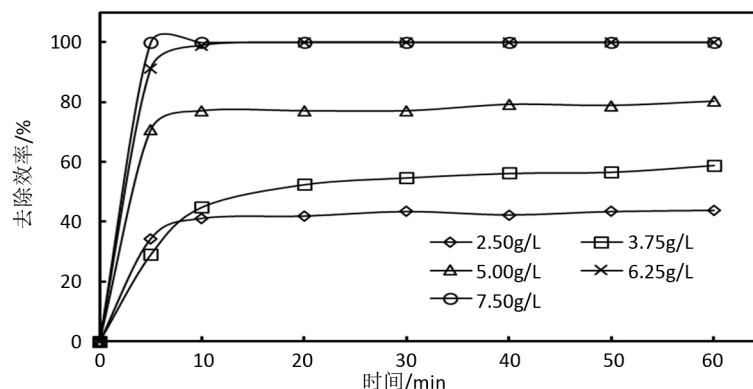


**Figure 4.** ORP value of the system as a function of time when the pH of the solution is 1

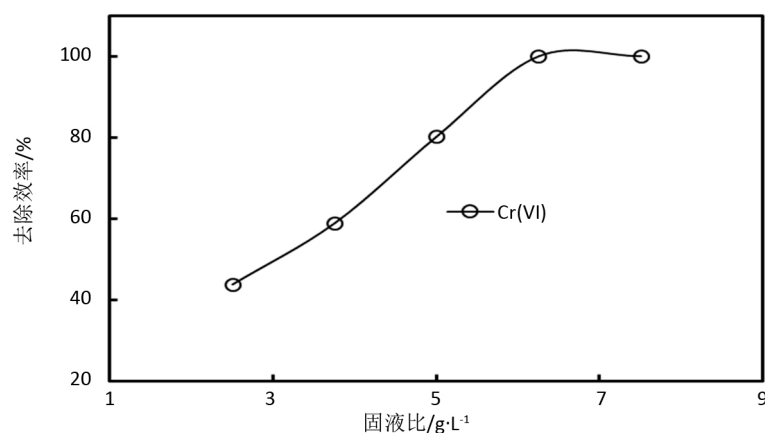
**图 4.** 溶液 pH 为 1 时体系 ORP 值随时间变化图

### 3.3. 吸附剂量的影响

为了研究 CMGR-Fe<sup>(0)</sup>量对去除 Cr(VI)的影响, 在 pH = 5.00, 室温(15°C)条件下, 考察在 CMGR-Fe<sup>(0)</sup>投加量为 2.50 g/L、3.75 g/L、5.00 g/L、6.25 g/L、7.50 g/L 对 5 ppm Cr(VI)的去除效果。



**Figure 5.** Effect of time with different CMGR-Fe<sup>(0)</sup> addition on Cr(VI) removal efficiency  
**图 5.** 不同 CMGR-Fe<sup>(0)</sup>添加量下时间对 Cr(VI)去除效率的影响



**Figure 6.** Removal of Cr(VI) by different CMGR-Fe<sup>(0)</sup> additions  
**图 6.** 不同 CMGR-Fe<sup>(0)</sup>添加量对 Cr(VI)去除效率

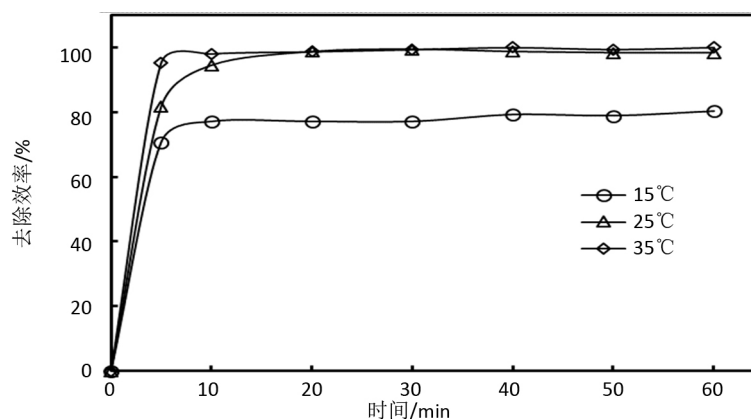
从图 5 中可以看出, 反应前 5 min, 对 Cr(VI) 的去除效率已经很高, 在反应 10 min 以后, 对 Cr(VI) 的去除效率已基本达到平衡, 且随着 CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 投加量的增大, Cr(VI) 的去除效率明显升高。由图 6 可以看出, 当投加量为 6.25 g/L 以及 7.50 g/L 时, 对 Cr(VI) 的去除效率已经可以达到 100%, 不同的是, CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 投加量为 6.25 g/L 时的反应速率比投加量为 7.50 g/L 时的反应速率要慢一些, 对此可以从投加 CMGR-Fe<sup>(0)</sup> 5 min 后的去除效率进行比较, 可以看出投加量为 6.25 g/L 时, 去除效率为 91.17%, 而投加量为 7.50 g/L 时, 去除效率已经可以达到 100%。

### 3.4. 温度的影响

如图 7 所示为温度 15℃ 以及 25℃、pH = 5.00、固液比为 5.00 g/L 时对 5 mg/L Cr(VI) 溶液的处理效果, 可以看出, 当温度达到 25℃ 时对 Cr(VI) 的处理效率可以达到 99.29%。当温度达到 35℃ 时, 反应速率则明显加快, 5 min 左右即可达到最大的处理效果。

## 4. 结论

本文制备了改性大蒜废弃物吸附剂, 并对其改性机理进行了分析推测。运用 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup> 体系对负载纳米零价铁大蒜废弃物的活性进行了定量评估, 并基于此评价技术对纳米零价铁的活性保存做了探索。发现无水乙醇可作保存介质, 60% 无水乙醇 + 40% 去离子水保存三天, 反应时间一个小时, 对六价铬的



**Figure 7.** Effect of time at different temperatures on the efficiency of CMGR-Fe<sup>(0)</sup> removal of Cr(VI)

**图 7.** 不同温度下时间对 CMGR-Fe<sup>(0)</sup>去除 Cr(VI)效率的影响

去除效果可与新鲜制备无异。且一定的条件下，对总铬的去除率可以达到 100%。

## 基金项目

本项目得到了北京科委基金的资助(项目名: 生物质纳米零价铁的制备及其在农田残留农药降解的应用), 特此感谢。

## 参考文献

- [1] 吉祖峰, 崔世海. 纳米零价铁的制备及其对 2,4-二氯酚的降解研究[C]//全国环境化学学术大会. 上海: 中国化学会, 2011: 226.
- [2] 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响[J]. 环境科学, 2012, 1(1): 94-103.
- [3] 金晓英, 李任超, 陈祖亮. 纳米零价铁活化过硫酸钠降解 2,4-二氯苯酚[J]. 环境化学, 2014(5): 812-818.
- [4] Vodyanitskii, Y.N., Mineev, V.G. and Shoba, S.A. (2014) Role of Zero-Valent Iron in the Degradation of Organochlorine Substances in Groundwater. *Moscow University Soil Science Bulletin*, **69**, 175-183. <https://doi.org/10.3103/S0147687414040085>
- [5] Hou, M.F., Wan, H.F., Zhou, Q.X., et al. (2009) The Dechlorination of Pentachlorophenol by Zerovalent Iron in Presence of Carboxylic Acids. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **82**, 137. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9574-7>
- [6] 辛梓弘, 凡小梅, 倪海晨, 等. 纳米零价铁的制备及其对废水中铬的去除作用研究[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 74-76.
- [7] 张鑫. 纳米零价铁去除水中重金属离子的研究进展[J]. 化学研究, 2010, 21(3): 97-100.
- [8] Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G. (1994) Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, **28**, 2045-2053. <https://doi.org/10.1021/es00061a012>
- [9] 庞龙, 周庆祥, 苏现伐. 纳米零价铁修饰技术研究进展[J]. 化工进展, 2011(6): 1361-1368.
- [10] 代莹, 邹金龙, 王伟, 等. 纳米零价铁去除水中污染物的研究进展[J]. 黑龙江工程学院学报, 2015(2): 46-51.
- [11] 赵丹. 纳米零价铁去除水中六价铬, 甲基橙染料和三氯乙烯的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014: 46-51.
- [12] 薛嵩. 生物炭负载纳米零价铁对有机污染物的去除研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州科技学院, 苏州科技大学, 2015.
- [13] 邱月峰. 生物炭负载纳米铁镍双金属原位修复模拟地下水中三氯乙烷[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [14] 王由好, 张永祥, 段智隆, 等. 改性沸石负载纳米铁/镍去除地下水中 2,4-二氯苯酚的渗透反应格栅研究[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1606-1610.



- [15] 冯丽. 纳米零价金属铁, 镍对 2,4-二氯苯酚降解性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- [16] 吴丽梅, 吕国诚, 廖立兵. 活性炭负载纳米零价铁去除污水中六价铬的研究[J]. 矿物学报, 2012(s1): 181-182.
- [17] Zhang, W., Li, X. and Cao, J. (2009) Reply to “Comments on ‘Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)’”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 2131-2139. <https://doi.org/10.1021/ie8016434>
- [18] 杨麒, 伍秀琼, 钟宇, 等. 活性炭负载纳米零价铁去除溴酸盐的研究[J]. 湖南大学学报(自科版), 2013, 40(12): 97-102.
- [19] 孙艳秋, 柳听义, 燕志芳, 等. 纳米铁的制备及其去除污染物效果的研究进展[J]. 能源环境保护, 2016, 30(3): 1-5.
- [20] 互联网. 关于氧化还原电位(ORP、Eh)去极化测定法的二十个问题[J]. 互联网.
- [21] 苏高强. 有机废水处理工程中的氧化还原电位的特性研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2009.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)