

Study on Mechanism of Nano-Zero-Valent Iron Removal of Pollutants

Huichao Guo, Jiabin Chen, Xuefei Zhou*

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai
Email: *zhouxuefei@tongji.edu.cn

Received: Apr. 2nd, 2019; accepted: Apr. 17th, 2019; published: Apr. 24th, 2019

Abstract

Nano-zero-valent iron has a lower standard electromotive force and nano-size, which greatly increases the active reaction sites and active adsorption sites on the surface, and the rate of reduction and degradation of pollutants is much higher than that of ordinary zero-valent iron materials. This paper reviews the removal mechanism of organic zero pollution and heavy metals by nano-zero-valent iron particles. The purpose is to provide reference and ideas for in-depth research in this field.

Keywords

Nano-Zero-Valent Iron, Pollutants, Mechanism

纳米零价铁对污染物去除作用的机理研究

郭慧超, 陈家斌, 周雪飞*

同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海
Email: *zhouxuefei@tongji.edu.cn

收稿日期: 2019年4月2日; 录用日期: 2019年4月17日; 发布日期: 2019年4月24日

摘要

纳米零价铁具有较低的标准电动势、纳米尺寸, 使得其表面的活性反应点位和活性吸附点位大大增加, 还原降解和吸附污染物的速率远高于普通零价铁材料。本文综述了纳米零价铁颗粒去除有机污染、重金属的去除机理, 旨在为该领域的深入研究提供借鉴和思路。

*通讯作者。

关键词

纳米零价铁, 污染物, 机理

Copyright © 2019 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

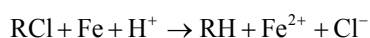
1. 引言

中国经济与工业的迅速发展带来了大量废水、废气以及固体废弃物, 使环境污染成为社会各界关注的热点和重点问题[1]。重金属污染在飞速工业化和现代化的时代尤为突出, 20世纪世界“九大污染事件”中有两件是重金属污染事件, 即日本的水俣病和痛痛病[2]。重金属污染物具有毒性大, 难降解, 难发现, 易富集等特点, 使重金属污染难处理, 难修复[3]。而传统的重金属污水处理方法存在不同程度的缺陷, 如物化法一般费用较高, 形成含重金属污泥易引起二次污染[4]; 生物法只能针对低浓度污染, 且修复时间较长, 处理物种难以培育[5]。因此, 面对日益严重的重金属污染, 人们迫切需要更加高效且无二次污染的处理方法。

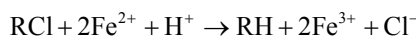
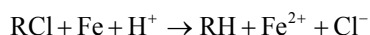
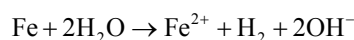
纳米零价铁作为一种高效绿色的环境功能材料, 其与污染物作用的机理一直受到学者的关注。对比普通铁材料, 纳米零价铁确实表现出其独特的反应机理, 从而引起了相当广泛的讨论。而对于不同的污染物和反应条件, 纳米零价铁也表现出不同的反应机理。因此对其反应机理的讨论, 不但有助于认识影响纳米零价铁反应的因素, 理解纳米级别的反应过程, 更重要的是可为其应用打下坚实的理论基础。

2. 纳米零价铁与有机污染物

普通零价铁对某些污染物有一定的降解效果, 但是速度较慢, 适用性较窄且降解不完全, 可能导致剧毒副产物。而纳米零价铁由于其独特的纳米特性可以迅速、完全的还原降解有机卤代物[6]。其主要机理可以归结为纳米零价铁表面的氧化还原反应, 有机卤代物得到电子进行脱卤还原。其中 Fe(0)作为电子供体, 其反应方程式如下:



还有研究认为, 在纳米零价铁 - 水的体系中存在三种还原有机卤化物的还原剂, 即零价铁, 二价铁离子和氢气[7]。反应方程式如下:



有研究表明, 为了加强对污染物的降解能力, 将纳米零价铁和贵金属(Cu, Ag, Pd)复合制备纳米双金属材料。一方面, 纳米双金属材料可在微粒表面负载一层惰性金属层, 减缓纳米零价铁的氧化, 从而增加纳米零价铁的有效时间; 另一方面, 贵金属如 Pd, 其吸氢作用催化含氯化物快速脱氯。黄园英[8]等制备了纳米铜、纳米零价铁镍双金属复合材料去除 PCE, 反应速率提高了 10~35 倍。图 1 总结了纳米零价铁与含氯有机污染物反应的机理。

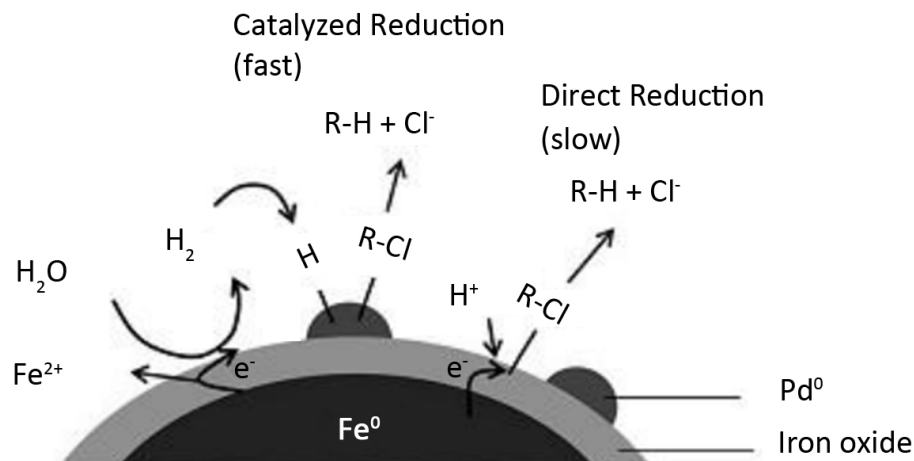


Figure 1. Reaction mechanism of nano-zero-valent iron with chlorine-containing organic pollutants

图 1. 纳米零价铁与含氯有机污染物反应机理

3. 纳米零价铁与重金属元素

铁的标准电极电势较低，理论上可以还原大部分重金属元素(除了 Ba、Zn、Cd)，但是实际处理过程中普通零价铁只对部分重金属元素有一定处理效果，因为在重金属元素较为接近的零价铁的标准电极电势时，反应速度很慢。而纳米零价铁拥有极高的比表面积，大大增加了其表面活性位点的数量，使反应速率大大增加，实现了对大部分重金属的还原反应。另外，由于纳米零价铁极高的活性，在颗粒表面可与溶剂水反应生成大量 H_2 和 OH^- ，使得其表面的酸碱性质发生剧烈改变，形成具有强烈絮凝作用的络合离子，如 $Fe(OH)^{2+}$ 、 $Fe(OH)^+$ ，使 Ba、Zn、Cd 等重金属元素可在颗粒表面形成共沉淀从而得到去除；另一方面，纳米零价铁一般具有核壳结构，其表面的 $FeOOH$ 氧化壳具有吸附材料特性，可吸附 - 表面络合部分重金属离子。表 1 列出了纳米零价铁对几种重金属的去除效果，重金属离子初始浓度为 100 mg/L，纳米零价铁投加剂量为 5 g/L。

Table 1. Comparison of nano-zero-valent iron removal of heavy metals [9]

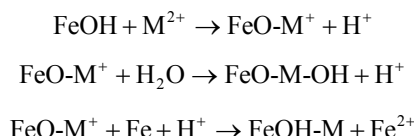
表 1. 纳米零价铁去除重金属效果对比[9]

金属离子	初始浓度(mg/L)	去除率(%)
Cd	100	36.5
Ni	100	71.0
Zn	100	92.5
Cr	100	97.5
Cu	100	99.7
Pb	100	99.7
Ag	100	99.8

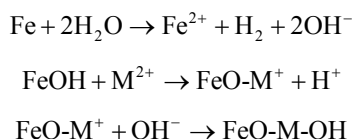
如图 2 所示，纳米零价铁可与大部分重金属元素发生多重反应，而其反应机理一般被归纳为以下四个过程：

1) 吸附 - 还原作用，适用于标准电极电势高于 $Fe(Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-)$ ($E_0 = -0.41 V$) 的重金属阳离子，即理论上可以被铁还原，如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等[10]。这些阳离子将首先被纳米零价铁颗粒吸附于其氧化壳上，再通过与零价铁核进行电子交换后被还原为零价重金属并固定于纳米零价铁颗粒上。Zhang [10]

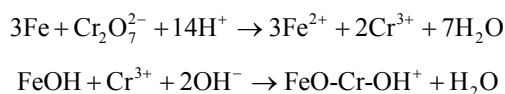
的研究表明, 纳米零价铁表面有 50% 的 Ni^{2+} 在 3 小时逐步被还原为 Ni。这类反应的方程式可以概括为:



2) 吸附 - 共沉淀, 适用于标准电极电势低于 $\text{Fe}(\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-, E^0 = -0.41 \text{ V})$ 的重金属阳离子, 即理论上不可以被铁还原, 如 Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 等。这些阳离子将首先被纳米零价铁颗粒吸附于其氧化壳上, 由于纳米零价铁不能还原这些阳离子反应, 因此纳米零价铁将与水反应生成大量 OH^- , 改变纳米零价铁颗粒表面的酸碱性质, 最后这些重金属离子和这些 OH^- 结合形成共沉淀并固定于纳米零价铁颗粒上, 其反应方程式为:



3) 还原 - 共沉淀。纳米零价铁能迅速将毒性以及迁移能力远远大于 Cr(III) 的 Cr(V) 还原到 Cr(III) , 并将 Cr(III) 固定于纳米零价铁微粒表面。陈芳艳 [11] 等对纳米零价铁去 Cr 的动力学进行了研究, 发现纳米零价铁还原 Cr(V) 的速率比普通零价铁提高了 6 倍。因此纳米零价铁不但降低了 Cr 的毒性也实现了对 Cr 的固定。其反应方程式为:



4) 吸附 - 氧化 - 还原。纳米零价铁不但可以将 As(V) 还原成 As(0) , As(III) , 将 As(III) 还原成 As(0) , 也可以将 As(III) 氧化成 As(V) 。Ramos [12] 等分别分析纳米零价铁与 As(V) 和 As(III) 的反应产物, 发现 76% 的 As(III) 被吸附在纳米零价铁表面, 11% 和 13% 的 As(V) 分别被还原为 As(III) 和 As(0) 。另一方面, 不同形态的砷元素结合在纳米零价铁颗粒不同部位。Ramos [12] 等也认为 As(0) 存在于靠近纳米零价铁内层, As(V) 存在纳米零价铁最外层, 而 As(III) 则存在两者之间。

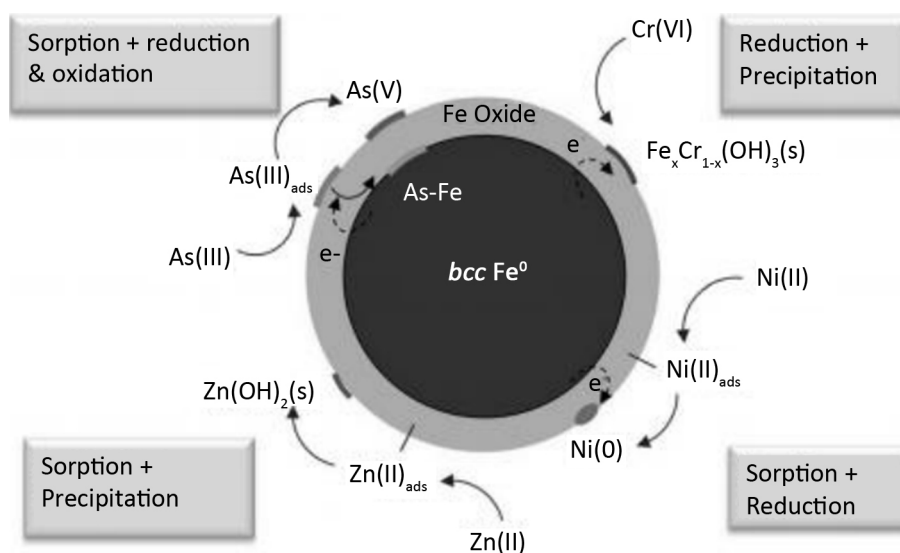


Figure 2. Reaction mechanism of nano-zero-valent iron and heavy metal pollutants

图 2. 纳米零价铁与重金属污染物反应机理

4. 结论与展望

纳米零价铁是一种具有研究和应用前景的材料,其在去除环境污染物的应用上具有广阔前景和价值。纳米零价铁具有较低的标准电极电势,是一种优秀的还原剂,能有效还原大部分有机污染物和重金属元素。同时还具有表面效应,其比表面积比普通铁屑增加了数十至数万倍,因此大大增加了表面的活性反应点位和活性吸附点位,使其还原降解和吸附污染物的速率远高于普通零价铁材料。但是,重点关注纳米零价铁颗粒去除重金属的具体机理研究,这将有利于此技术的合理应用。同时,为了提高反应效率,可进一步研究均匀分散铁粒子的方法以及纳米零价铁的功能负载的修饰。

参考文献

- [1] 李长嘉,潘成忠,雷宏军,田培. 1992-2008 年我国工业废水排放变化效应[J]. 环境科学研究, 2013, 26(5): 569-575.
- [2] 樊绑棠. 环境化学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1991.
- [3] 李钰婷,张亚雷,代朝猛,张伟贤. 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.
- [4] 陈冠兰,陈银广. 低成本生物材料吸附六价铬研究进展[J]. 水处理技术, 2008, 34(12): 7-10.
- [5] 闫研,李建平,赵志围. 超富集植物对重金属耐受和富集机制的研究进展[J]. 广西植物, 2008, 28(4): 505-510.
- [6] Zhang, W.X. (2003) Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: On Overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>
- [7] 徐新华,卫建军,汪大翠. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 76-80.
- [8] 何小娟,刘菲,黄园英. 利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 139-142.
- [9] Li, X.Q. and Zhang, W.X. (2007) Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles: A Study with High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 6939-6946. <https://doi.org/10.1021/jp0702189>
- [10] Li, X.Q. and Zhang, W.X. (2006) Iron Nanoparticles: The Core-Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration. *Langmuir*, 22, 4638-4642. <https://doi.org/10.1021/la060057k>
- [11] 陈芳艳,唐玉斌,吕锡武. 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.
- [12] Ramos Mauricio, A.V., Yan, W.L. and Li, X.Q. (2009) Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-Shell Structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 14-1-14594. <https://doi.org/10.1021/jp9051837>

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