

## 纳米零价铁对水中 Cr( ) 的还原动力学研究

陈芳艳<sup>1</sup>, 唐玉斌<sup>1,2</sup>, 吕锡武<sup>2</sup>, 毛莉<sup>1</sup>, 梁林林<sup>1</sup>

(1. 江苏科技大学化学与环境工程系, 江苏 镇江 212018; 2. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096)

**摘要:**采用纳米铁还原水中 Cr( ), 对还原动力学规律进行了探讨。结果表明, 纳米铁对 Cr( ) 的还原过程为伪一级反应, 表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  与纳米铁的表面积浓度成正比,  $k_{\text{obs}}$  随 pH 的降低和反应温度的升高而增大。室温下  $k_{\text{obs}}$  为  $0.0429 \text{ min}^{-1}$ , 表观活化能为  $52.56 \text{ kJ/mol}$ 。在相同实验条件下, 纳米铁对 Cr( ) 的还原速率比普通铁提高了 6 倍, 表观活化能降低了 51%。

**关键词:** 纳米铁; Cr( ); 反应动力学

**中图分类号:** TQ 028.3      **文献标识码:** A

**文章编号:** 0367-6358 (2007) 03-144-03

### Study on Reduction Kinetics of Cr( ) in Water by Nanoscale Zero-valent Iron

CHEN Fang-yan, TANG Yu-bin, LÜ Xi-wu, MAO Li, LIANG Lir-lin

(Department of Chemistry & Environmental Engineering, Jiangsu University of  
Science & Technology, Jiangsu Zhenjiang 212018, China)

**Abstract:** Nanoscale zero-valent iron was employed to reduce Cr( ) in water. The reduction kinetics was studied. The results show that the reduction process of Cr( ) by nanoscale zero-valent Iron conforms to pseudo first order reaction law. The apparent rate constant ( $k_{\text{obs}}$ ) is proportional to surface concentration of nanoscale zero-valent Iron.  $k_{\text{obs}}$  increases with reducing pH or rising temperature. At room temperature,  $k_{\text{obs}}$  is  $0.0429 \text{ min}^{-1}$ . The apparent energy of activation is  $52.56 \text{ kJ/mol}$ . The reduction rate of Cr( ) by nanoscale zero-valent Iron is 6 times larger than that by common iron under the same conditions. The apparent energy of activation is reduced by 51%.

**Key words:** nanoscale zero-valent iron; Cr( ); reaction kinetics

六价铬具有强毒性, 是致癌物质, 并易被人体吸收而在体内蓄积。来自铬矿石的开采与加工、电镀、皮革鞣制、印染、火柴生产、医药等行业的含铬废水, 排入江河后会渗入地下, 污染地下水, 继而对人体健康造成威胁。因此, 对含 Cr( ) 废水进行处理和对受 Cr( ) 污染的地下水进行修复具有重要意义, 零价铁作为一种还原剂, 一直以来被用作含 Cr( ) 等重金属废水的净化材料和地下水污染的修复材料<sup>[1]</sup>。但是普通零价铁的还原速度慢、效率低。由于纳米铁尺寸极小、比表面积大, 因而具有特殊的表面活性, 近年来, 国内外一些研究者利用纳米铁对水中各种氯代有机物<sup>[2,3]</sup>、硝基化合物<sup>[4]</sup>等进行还原处

理, 国外有研究者<sup>[5]</sup>利用负载在硅胶上的纳米铁修复受 Cr( ) 和 Pb( ) 污染的地下水, 研究发现纳米铁对这些污染物的还原效率和还原速率远远高于普通铁粉。目前国内利用纳米铁还原 Cr( ) 方面的报道不多, 本研究利用纳米铁对 Cr( ) 进行还原处理, 并对其动力学规律进行探讨, 为纳米铁在含铬废水处理 and 受铬污染的地下水修复方面的应用提供依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器及试剂

主要仪器: UV751-CD 紫外/可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 80-2B 型台式离心机

收稿日期: 2006-02-25; 修回日期: 2006-12-27

作者简介: 陈芳艳(1967~), 女, 湖南衡阳人, 工学硕士, 副教授, 主要从事环境工程的研究和教学。E-mail: catchen1029@sohu.com

(最大转速 4000 r/min 上海安亭科学仪器厂); PHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); HI-3 型恒温磁力搅拌器(江苏金坛医疗仪器厂)。

主要试剂:纳米铁(购于深圳尊业纳米材料有限公司,粒径范围 0~60 nm,比表面积 40~60 m<sup>2</sup>/g,出厂前表面已作钝化处理);二苯炭酰二肼、丙酮、磷酸、还原铁粉、重铬酸钾等试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

称取一定量的重铬酸钾,用蒸馏水配制成一定浓度的含 Cr( ) 溶液。取一定体积的 Cr( ) 溶液置于 250 mL 碘量瓶中,加入一定量的纳米铁或还原铁粉,在恒温磁力搅拌器上快速搅拌,每隔一定时间取样,离心分离 2 min(转速 4000 r/min),取上清液测定 Cr( ) 的残余浓度。

### 1.3 分析方法

Cr( ) 的浓度采用二苯炭酰二肼比色法测定;溶液的 pH 采用 PHS-3C 精密 pH 计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米铁对 Cr( ) 的还原动力学规律

在 200 mL 浓度为 10 mg/L、pH 为 5.5 的 Cr( ) 溶液中投加 2.0 g 纳米铁,对 Cr( ) 进行还原,得到的还原速率曲线见图 1。

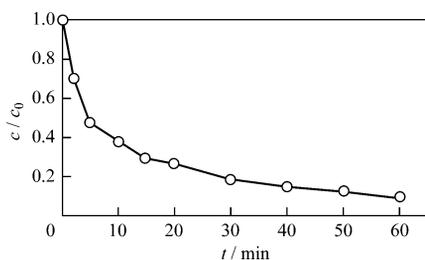


图 1 Cr( ) 的还原速率曲线

从图 1 可以看出,在反应的最初 5 min 内,Cr( ) 的还原速度较快,此后还原速率趋缓。这是因为,纳米铁的比表面积大,具有较强的表面吸附能力,致使反应初期纳米铁对 Cr( ) 的吸附速率远远超过纳米铁与 Cr( ) 的反应速率。从图 1 还可看出,反应 60 min 时 Cr( ) 的去除率达 90.5%。

纳米铁与 Cr( ) 溶液的反应是在纳米铁表面进行的多相表面反应。大多数表面反应过程可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述<sup>[6]</sup>:

$$v = - \frac{dc}{dt} = \frac{Kbc}{1 + bc} \quad (1)$$

式中:K- 固体表面的反应速率常数;b- 吸附常数。

当反应物浓度很低时, $bc \ll 1$ ,式(1)可以简化为:

$$v = - \frac{dc}{dt} = Kbc = kc \quad (2)$$

式中, $k = Kb$ ,此时,反应简化为伪一级反应。对(2)式积分得:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (3)$$

即  $\ln(c/c_0)$  与反应时间  $t$  成线性关系,斜率  $k$  即为表观速率常数,记作  $k_{\text{obs}}$ 。

将图 1 中的实验数据,以  $\ln(c/c_0)$  对  $t$  作图,得到图 2。

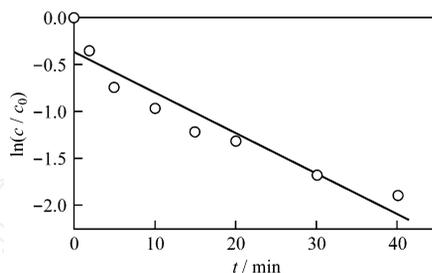


图 2  $\ln(c/c_0)$  与  $t$  的关系

从图 2 可以看出, $\ln(c/c_0)$  与  $t$  呈现较好的线性关系(相关系数  $r = -0.9471$ ),可见纳米铁对 Cr( ) 的还原过程符合伪一级反应动力学。由图 2 中回归直线的斜率可知,表观速率常数  $k_{\text{obs}} = 0.0429 \text{ min}^{-1}$ 。

### 2.2 纳米铁浓度对反应速率的影响

在 200 mL 初始浓度为 10 mg/L 的 Cr( ) 溶液中投加不同质量的纳米铁,对 Cr( ) 进行还原处理,根据实验数据以  $\ln(c/c_0)$  对  $t$  作图,得图 3。

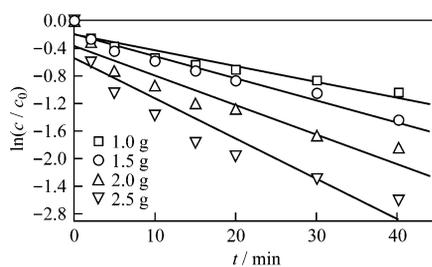


图 3 纳米铁浓度对反应速率的影响

由图 3 可见,各回归直线的线性相关性较好,这说明不同浓度的纳米铁对水中 Cr( ) 的还原过程均符合伪一级反应动力学。由图 3 各回归直线的斜率可求得纳米铁浓度为 5.0 g/L、7.5 g/L、10.0 g/L、12.5 g/L 时的表观速率常数分别为  $0.0228 \text{ min}^{-1}$  ( $r = -0.9497$ )、 $0.0316 \text{ min}^{-1}$  ( $r = -0.9743$ )、 $0.0429 \text{ min}^{-1}$  ( $r = -0.9471$ )、 $0.0588 \text{ min}^{-1}$  ( $r = -0.9394$ )。 $k_{\text{obs}}$  随纳米铁浓度的增大而增大。因为随着纳米铁投加量的增大,溶液中纳米铁的表面积亦增大,吸附和反应活性位增多,因而反应速率加快。以表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  对纳米铁浓度作线性拟合,结果见图 5。

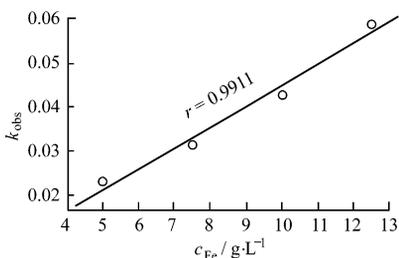


图 5  $k_{obs}$  与纳米铁浓度的关系

图 5 表明,  $k_{obs}$  与纳米铁浓度呈现良好的线性相关性, 因此  $k_{obs}$  与纳米铁浓度成正比。

Glham 等人<sup>[7]</sup> 采用零价铁还原卤代脂肪族化合物时发现,  $k_{obs}$  与铁的表面积浓度(单位体积反应液中铁的表面积, 单位为  $m^2/L$ )成正比, 即:

$$k_{obs} = kP_a = ka_s m \quad (4)$$

式中:  $k$  - 比例常数;  $P_a$  - 铁的表面积浓度 ( $m^2/L$ );  $a_s$  - 铁的比表面积 ( $m^2/g$ );  $m$  - 铁的质量浓度 ( $g/L$ )。

因为铁的比表面积  $a_s$  是一定值, 所以  $ka_s$  是常数, 即  $k_{obs}$  与铁的浓度  $m$  成正比。因此本研究的结论与 Glham 等人的结论是一致的。

### 2.3 pH 对反应速率的影响

在  $Cr( )$  溶液的初始浓度为  $10\text{ mg/L}$ , 纳米铁浓度为  $10.0\text{ g/L}$ , 反应温度为  $30\text{ }^\circ\text{C}$  的实验条件下, 调节  $Cr( )$  溶液的初始 pH 为不同值, 得到的  $\ln(c/c_0)$  与  $t$  的关系曲线见图 4。

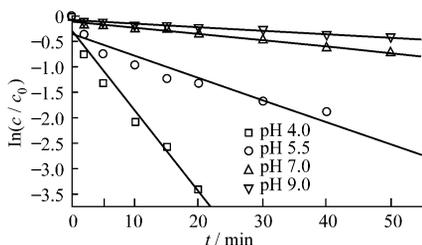


图 4 pH 对反应速率的影响

图 4 中各回归直线的相关系数均在 0.95 以上, 可见  $Cr( )$  在不同 pH 条件下的还原均符合伪一级反应动力学规律。当 pH 为 4.0、5.5、7.0、9.0 时, 表观速率常数  $k_{obs}$  分别为  $0.158\text{ min}^{-1}$ 、 $0.0429\text{ min}^{-1}$ 、 $0.0126\text{ min}^{-1}$  和  $0.0069\text{ min}^{-1}$ 。表观速率常数随 pH 的增大而减小。这说明酸性条件下有利于纳米铁对  $Cr( )$  的还原, 而在碱性条件下, 纳米铁表面易氧化生成氢氧化铁或碳酸铁钝化层, 使纳米铁的反应活性降低, 从而对还原不利。

### 2.4 温度对反应速率的影响

在  $Cr( )$  溶液的初始浓度为  $10\text{ mg/L}$ , 纳米铁投加量为  $10.0\text{ g/L}$  的实验条件下, 改变反应温度进

行实验, 得到的  $\ln(c/c_0)$  与  $t$  的关系曲线见图 5。

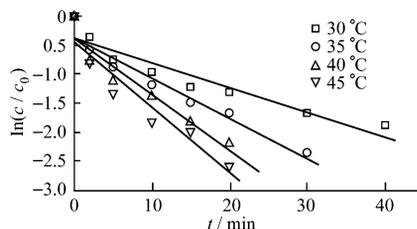


图 5 温度对反应速率的影响

由图 5 可知,  $Cr( )$  在不同温度条件下的还原过程均遵循伪一级反应动力学规律, 且反应速率常数随温度的升高而升高, 说明提高反应温度会加速  $Cr( )$  的还原。将速率常数的对数  $\ln k$  对温度的倒数  $1/T$  作图, 得图 6。

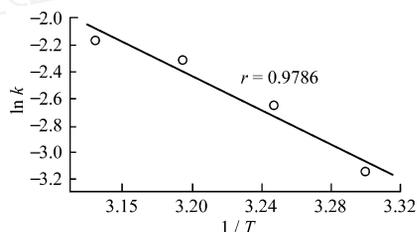


图 6  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

从图 6 可以看出,  $\ln k$  与  $1/T$  呈现良好的线性关系。由阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 公式:  $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$  可知, 根据  $\ln k \sim 1/T$  直线的斜率和截距可分别求出反应的活化能  $E_a$  和指前因子  $k_0$ 。图 6 中回归直线的方程为:  $\ln k = 17.788 - \frac{6321.5}{T}$ , 由该直线斜率和截距求得纳米铁还原  $Cr( )$  的表观活化能为  $52.56\text{ kJ/mol}$ , 指前因子  $k_0$  为  $5.37 \times 10^7\text{ min}^{-1}$ 。

### 2.5 纳米铁与普通铁对 $Cr( )$ 的还原效果比较

取  $2.0\text{ g}$  普通铁 (还原铁粉) 与  $10\text{ mg/L}$  的  $Cr( )$  溶液 (pH 5.5) 反应, 对还原速率实验数据按一级反应动力学规律拟合, 求得反应速率常数和反应活化能, 并与相同质量的纳米铁的还原效果进行比较, 结果见表 1。

表 1 纳米铁与普通铁的还原效果比较

铁	40 min 去除率 / %	表观速率常数 / $\text{min}^{-1}$	表观活化能 / $\text{kJ mol}^{-1}$
普通铁	39.6	0.006 1	106.52
纳米铁	84.8	0.042 9	52.56

由表 1 可见, 在相同条件下, 纳米铁对  $Cr( )$  的还原效率和还原速率明显高于普通铁粉。纳米铁还原  $Cr( )$  的速率常数比普通铁提高了 6 倍, 表观活化能降低了约 51 %。

3 结 论

3.1 纳米铁对 Cr( ) 的还原过程符合伪一级反应动力学,表观速率常数与纳米铁浓度成正比。

3.2 pH 对 Cr( ) 还原速率的影响显著,酸性条件有利于 Cr( ) 的还原,碱性条件下,因纳米铁表面钝化而使还原速率大大降低。反应温度越高,还原速率越快。还原速率与反应温度的关系符合 Arrhenius 定律,反应活化能为 52.56 kJ/mol。

3.3 纳米铁对 Cr( ) 的还原速率比普通铁粉提高了 6 倍,反应活化能降低了 51 %。

参考文献:

[1] 陈郁全, 等. 零件铁处理污水的机理及应用 [J]. 环境科学研究, 2000, 13(5) :24-27.  
 [2] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TEC and

PCBs [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(7) :2154-2156.  
 [3] 徐新华, 刘永, 卫建华, 等. 纳米级 Pd/Fe 双金属体系对水中 2,4-二氯苯酚脱氯的催化作用. 催化学报, 2004, 25(2) :138-142.  
 [4] Lavine B K, Auslander G, Ritte J. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment [J]. Microchemical Journal, 2001, (70) :69-83.  
 [5] Sherman M P, John G D, Thomas E M. Remediation of Cr( ) and Pb( ) aqueous solution using supported nanoscale zero-valent iron [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(12) :2564-2569.  
 [6] 雷乐成, 汪大. 水处理高级氧化技术 [J]. 北京: 化学工业出版社, 2001 :251-256.  
 [7] Gilham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-iron [J]. Ground Water, 1994, 32 :958-967.

(上接第 131 页)

$$i = nFAk_f C_i^m \exp\left(\frac{-nF}{RT}\right) \quad (8)$$

则在保持电极电势不变及只改变 b 组分的浓度时, 电化学反应级数为:

$$m_b = \left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg C_b}\right)_{f, G, c_b} \quad (> 100 \text{ mV}) \quad (9)$$

分别测定不同浓度 Mn( ) 和 KOAc 的稳态极化曲线。结果表明: 相同电势下, Mn( )、OAc<sup>-</sup> 浓度增大, 氧化电流均增加, 作一定电极电势下, ln I 与 ln[Mn( )] 的关系见图 7, ln I 与 ln[OAc<sup>-</sup>] 的关系见图 8; 从图 7 和图 8 可以得到 m[Mn( )] = 1, m(KOAc) = 1。说明 OAc<sup>-</sup> 参加了 Mn( ) 在铂电极上阳极氧化的电极反应过程。

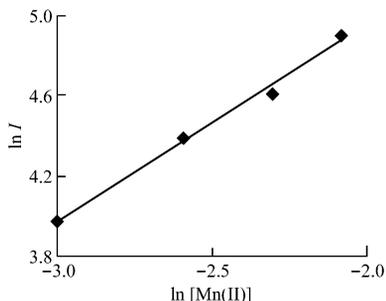


图 7 ln I 与 ln[Mn( )] 关系曲线

$x \text{ mol/L Mn(OAc)}_2 + 1.5 \text{ mol/L KOAc} + \text{HOAc} - \text{Ac}_2\text{O} (3:1);$   
 $= 1.1 \text{ V (vs. SCE)} \ln I (\mu\text{A}) = 6.89 + 0.972 \ln [\text{Mn( )}] (\text{mol/L}),$   
 $R = 0.996$

参考文献:

[1] Bishop E, Cofre P. Kinetic parameters and current efficiencies for manganese( ) generation from manganese( ) manganese( ) [J]. The Analyst, 1981, 106(4) :429-431.

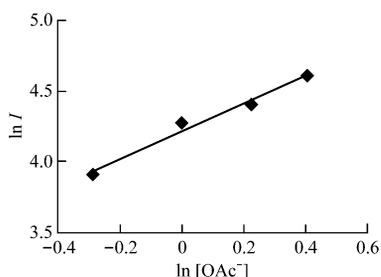


图 8 ln I 与 ln[OAc<sup>-</sup>] 的关系曲线

$0.1 \text{ mol/L Mn(OAc)}_2 + x \text{ mol/L KOAc} + \text{HOAc} - \text{Ac}_2\text{O} (3:1);$   
 $= 1.1 \text{ V (vs. SCE)} \ln I (\mu\text{A}) = 4.21 + 0.979 \ln [\text{OAc}^-] (\text{mol/L}), R = 0.992$

[2] 胡万里, 苏彤, 郭威, 等. 非均相电解 Mn<sup>2+</sup> 的电极过程动力学研究 [J]. 电化学, 1998, 4(3) :273-278.  
 [3] Coleman J P, Richard G, et al. Acyloxyalkenoic acids and process therefore [P]. USP. 4 356 317. 1982-11-19.  
 [4] Ho S V. Kinetics of the Mn( )-mediated electrochemical synthesis of sorbic acid precursors from acetic acid and butadiene [J]. J of Appl Electrochem, 1987, 17(2) :398-406.  
 [5] Coleman J P, Hallcher R C, Rogers T E, et al. A practical system for Manganese( )-Mediated electrochemical synthesis of sorbic acid processors [J]. Tetrahedron, 1991, 47(4) :809-813.  
 [6] 潘湛昌, 黄慧民, 邓淑华, 等. 间接电氧化合成山梨酸前体乙酰氧基烯酸 [J]. 现代化工, 2001, 21(11) :38-41.  
 [7] 潘湛昌, 陈启元, 黄慧民. Mn( )/Mn( ) 在铂电极上的电化学行为 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(12) :1067-1070.  
 [8] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods fundamentals and applications [M]. New York: John & Sons, Inc. 1980 :213.