



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202112006

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

姜维, 杨芳俐, 吴永红, 等. $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料同时去除水中多种重金属的效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1186-1198. [JIANG Wei, YANG Fangli, WU Yonghong, et al. Simultaneous removal of multiple heavy metals from water using $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1186-1198.]

$\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料同时去除水中多种重金属的效果

姜维^{1,2}, 杨芳俐^{1,2}, 吴永红^{1,3}, 陈冠忠^{1,2}, 陈红凤^{1,2}, 唐次来^{1,2,✉}

1. 三峡大学水利与环境学院, 宜昌 443002; 2. 三峡大学三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 宜昌 443002;
3. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008

摘要 零价铁(Fe^0)具有中等还原性, 可通过还原反应或通过铁腐蚀产物的吸附和共沉淀过程去除水中重金属。但由于铁表面易钝化, 导致铁腐蚀反应难以持续, 这是限制 Fe^0 应用的关键。因此, 本研究通过原位制备零价铁复合体系($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$), 并采用批处理和连续流的流化床反应器考察了该复合体系同时去除水中 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr(VI) 的效果。XRD和SEM的结果表明, 预处理可以在 Fe^0 表面形成一层晶型完好的 Fe_3O_4 。相比 Fe^0 , $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系可显著促进 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr(VI) 的去除。在不同条件下, 复合体系均能在几分钟内高效去除 Cr(VI) (>99%), Zn^{2+} 的去除率较好(65%~93%), 但 Ni^{2+} 的去除率较差(25%~77%)。 Fe^0 粒径越小、用量越多, 重金属去除速率越快。在预处理制备复合体系时, Fe^{2+} 含量越高, 残留的溶解性 Fe^{2+} 也越高, 由于竞争吸附作用, 这会抑制 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附。当3种重金属共存时, 少量($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 Cr(VI) 会明显促进 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除; 但过多的 Cr(VI) , 其促进作用有所减弱。流化床反应器的结果也证明了 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 能有效地同时去除 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr(VI) , 三者的去除速率为 $\text{Cr(VI)} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, 与批处理结果一致。 Fe^0 用量越大, 处理效果越好。不同氧化剂作为预处理剂时, 氧气(曝气)的效果最好, 其次是重铬酸钾和硝酸钾。XPS结果表明, Cr(VI) 可全部被还原为 Cr(III) , Ni^{2+} 部分被还原为 Ni^0 , 部分以 Ni(II) 的形式通过吸附或沉淀的方式被固定。本研究提出了一种有效解决 Fe^0 表面钝化的方法, 为 Fe^0 用于水体重金属污染的修复方法提供参考。

关键词 零价铁; 重金属; 复合体系; 流化床反应器; 还原

如果大量含重金属的废水、固废等未经妥善处理直接排入环境, 会造成地表水重金属污染^[1]。同时, 多种重金属复合污染的问题也越来越普遍^[2]。重金属进入环境后, 会随食物链不断富集, 最后通过直接或间接摄入的方式进入人体, 引起多种疾病, 因而一直受到环保学者的广泛关注^[3-4]。重金属不能被降解, 只能通过改变其形态或价态的方式来降低其迁移能力和生物有效性。通常, 重金属污染水体的治理方法主要有化学沉淀法、氧化还原、生物处理和吸附法^[5-7]。随着环保标准越来越严, 迫切需要更有效的方法来处理重金属复合污染。锌(Zn)、镍(Ni)和铬(Cr)是水体中很常见的重金属污染物。其中, Zn和Ni主要以阳离子的形式存在于水体中, 而Cr主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 等阴离子的形式存在于水体中。对于这些以不同离子形态共存的重金属复合污染水体, 其处

收稿日期: 2021-12-02; 录用日期: 2022-02-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21876097)

第一作者: 姜维(1997—), 女, 硕士研究生, jw15897505820@163.com; ✉通信作者: 唐次来(1981—), 男, 副教授, bolong8111@163.com

理难度更大。

零价铁 (Fe⁰ 或 ZVI) 具有来源广泛、价格低廉、生态风险小和中等还原性 ($E^0 = -0.44\text{V}$) 的特点, 已成为环境污染控制和修复的重要材料之一^[8-10]。通过还原反应, Fe⁰ 可以处理标准电位比其高的重金属, 例如 Cr(VI)、Cu(II)、Hg(II)、Ag(I)、As(V) 和 Se(VI) 等^[11-14], 但对于标准电位与其非常接近的重金属元素 (Ni(II) 或 Zn(II)), 则主要依靠铁腐蚀产物的吸附和共沉淀作用, 处理效果都不够理想^[9,15]。不管是通过 Fe⁰ 的直接还原, 还是通过铁腐蚀产物的吸附和共沉淀, 都必须保证 Fe⁰ 腐蚀反应的持续进行, 从而不断释放电子并且产生新的腐蚀产物。常规的 Fe⁰ 体系, 由于产生的三价铁腐蚀产物覆盖在 Fe⁰ 表面, 抑制了 Fe⁰ 腐蚀反应的持续进行, 从而容易导致 Fe⁰ 表面钝化, 这是限制 Fe⁰ 技术被广泛应用的关键瓶颈^[16]。为了延缓 Fe⁰ 表面钝化, 很多学者提出了不同的方法, 如酸洗^[17]、超声处理^[18]、弱磁场^[19]、双金属体系^[20] 等。TANG 等^[21-22] 通过直接加入或反应生成 Fe₃O₄, 形成复合体系 Fe⁰/Fe₃O₄, 可显著提高 Fe⁰ 对 Se(VI) 的还原速率。由于 Fe₃O₄ 是半导体, 不会阻碍电子传递, 从而可以持续保持 Fe⁰ 的活性。同时, 利用 Fe₃O₄ 的磁性, 能实现固-液的快速分离。目前, 大多数的研究是直接加入 Fe₃O₄ 或利用化学反应生成 Fe₃O₄。这样做操作比较麻烦, 且难以保证只生成 Fe₃O₄, 往往是不同铁氧化物/氢氧化物的混合物。如果能通过简单的方法, 在 Fe⁰ 表面只生成 Fe₃O₄, 则在实际应用中将更方便。基于上述研究, 本研究通过简便方法, 原位制备了 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系, 并且考察了该体系同时去除 Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Cr(VI) 3 种重金属的效果和机理; 通过批处理实验和连续进出水的流化床反应器考察了不同反应条件对复合体系去除这 3 种重金属的影响; 并借助 XRD、SEM 和 XPS, 探讨了对不同金属的去除机理。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

还原铁粉 (98%)(100 目和 400 目)、锌标样、镍标样、铬标样、乙酸铵、乙酸、氯化锌 (ZnCl₂)、氯化镍、重铬酸钾、氯化亚铁、盐酸、硝酸、邻菲罗啉等试剂均为分析纯; 溶液配制及材料制备均采用去离子水。

1.2 实验方法

1) 批处理实验。称取 0.15 g 和 0.25 g 的铁粉置于 20 mL 血清瓶中, 再加入 14 mL 去离子水和 1 mL FeCl₂ 储备液, 此时反应瓶内顶部还有一定体积的空气, 再密封后将反应瓶置于 360°旋转的木箱中, 以 30 r·min⁻¹ 的转速开始反应一定时间。预处理完成后, 再用微量注射器加入 300 μL 的 Zn²⁺、Ni²⁺ 和 Cr(VI) 的混合储备液, 得到 10 mg·L⁻¹ 的 Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 以及不同浓度的 Cr(VI), 再将反应瓶放入旋转箱中反应并开始计时, 在预定时间每次取出 2 个反应瓶作为重复, 打开塞子后先测定溶液 pH, 再经 0.45 μm 滤膜过滤, 收集滤液测定 Fe²⁺ 和重金属离子的浓度。在 Fe²⁺ 的样品中加入 2 滴 3 mol·L⁻¹ 的 HCl 酸化保存待测。其余滤液加入 1 滴 3 mol·L⁻¹ HNO₃ 保存, 待测金属离子。采用准一级 (式 (1))、准二级 (式 (2)) 动力学方程拟合各重金属去除情况。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

式中: q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; q_t 为时间 t 的吸附量, mg·g⁻¹; t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学方程常数, g·(mg·min)⁻¹; k_2 为准二级动力学方程常数, g·(mg·min)⁻¹。

2) 流化床反应器实验。使用纯水配制 50 mmol·L⁻¹ FeCl₂ 和 30 mmol·L⁻¹ HCl 混合液, 进水中 Zn、Ni 和 Cr 的质量浓度均为 10 mg·L⁻¹。4 个流化床反应器的操作条件见表 1, 流化床反应器的示意图见图 1。通过可调式电子机械搅拌器搅动溶液, 使铁粉悬浮于溶液中, 防止铁粉沉积到反应器底

表1 不同流化床反应器的操作参数

Table 1 Operation parameters of different fluidized bed reactors

条件 反应器	铁粉粒径/ 目	铁粉浓度/ (g·L ⁻¹)	预处理 氧化剂	预处理氧化剂 浓度/(mg·L ⁻¹)	水力停留 时间/h	搅拌器转速/ (r·min ⁻¹)
A	400	50	K ₂ Cr ₂ O ₇	20	5	700
B	400	70	K ₂ Cr ₂ O ₇	20	5	700
C	400	50	DO(曝气)	/	5	700
D	400	50	KNO ₃	20	5	700

部。反应器的有效体积为 11.5 L。与批处理实验类似,流化床反应器也需经过预处理,先制备 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系。预处理过程中,只添加不同的氧化剂,反应 2~3 d 完成预处理,后再通入重金属模拟废水。模拟废水用自来水配置,为防止重金属沉淀,先用 HCl 将溶液 pH 调为 7.0,再加入重金属试剂,采用连续进出水的方式运行。在反应区反应后,通过溢流口排出,固体会自动下沉流入反应区,从而保证出水所含悬浮物少,减少铁粉的流失。

1.3 分析方法

采用原子吸收光谱 (PerkinElmer 900T) 测定滤液中的 Zn²⁺、Ni²⁺和总 Cr; 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI); 采用邻菲罗啉分光光度法 (紫外可见光度计, TU-1810, 北京普析) 在波长 510 nm 测定 Fe²⁺浓度。文中的结果均为 2 个平行样。

在制备 SEM 样品时,按照批处理实验的条件,反应后分离固液,将固体在高纯氮气保护下干燥,再用 SEM(日本电子, JSM-7500F) 分析。在制备 XPS 样品时,为了增大待测元素的含量,所加入的各重金属浓度比实验高 1 倍,其它反应物均相应提高 1 倍。反应一定时间后,通过超声处理将铁腐蚀物从铁粉表面剥落下来,再过滤分离腐蚀物,通过连续吹入高纯氮气风干样品用于 XPS(日本岛津, AXIS Supra) 分析。XPS 采用单色铝 K α X 射线 ($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$), 管电压 15 kV, 管电流 12 mA, 功率 180 W, 步长为 0.05 eV, 分析 Ni 和 Cr 反应前后的价态变化,以 C1s 284.5 eV 校正结合能,采用 XPSPEAK4.1 软件分析结果。在制备 XRD 样品时,与批处理反应条件完全一样,而且反应后,无需任何处理,直接将铁粉分离,然后在高纯氮气气流下干燥,用于 XRD 分析(日本理学, Ultima IV)。

2 结果与分析

2.1 材料表征

由图 2 可看出,复合体系的谱图与 Fe₃O₄ 标样完全一致。这与 SU 等^[23]制成的纳米 Fe₃O₄ 峰形一致,表明预处理后,在铁表面形成了晶型完好且纯度很高的 Fe₃O₄,没有其它晶态铁氧化物或氢氧化物峰。这说明,该预处理方法可以在 Fe⁰ 表面生成了一层晶相单一的 Fe₃O₄,形成了 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系。由图 3 可看出,反应前的铁粉表面光滑,铁粉颗粒不规则(图 3(a))。这与前人的研究观察现象一致^[24]。在厌氧条件下反应后,铁表面由于发生反应而变得粗糙,而且有一些白色的小点,可能是沉淀的重金属离子。由于没有强氧化剂的参与,铁腐蚀反应很慢,产生的腐蚀产物也

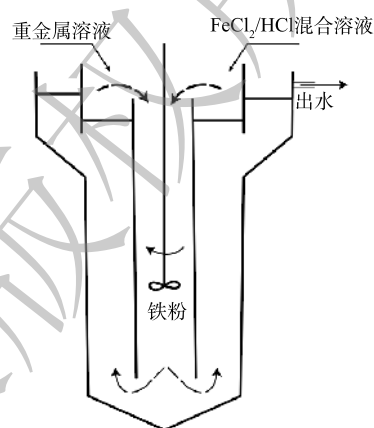


图1 流化床反应器示意图。

Fig. 1 A schematic of fluidized bed reactor.

很少(图3(b))。如图3(c)所示,在预处理后复合体系中铁腐蚀产物的表面有很多颗粒状和片状的晶体。这些晶体的形貌与 Fe_3O_4 (图3(d))的晶体形态非常相似^[21]。WU等^[25]经过酸预处理,反应后的铁腐蚀物主要是棒状和片状。这也再次证明腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 ,与图2中的XRD的结果吻合。由此可见,通过预处理可在 Fe^0 表面形成一层晶型完好的 Fe_3O_4 。

2.2 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 去除复合重金属的批处理实验

1) 不同铁粉用量和不同铁粉粒径的影响。为了评估 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的活性,对 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 Fe^0 处理 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的效果进行了比较,结果见图4。显然, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的活性远高于 Fe^0 。在相同铁粉用量下,反应24 h后, Fe^0 对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率分别只有31%和20%;而 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对 Zn^{2+} 和

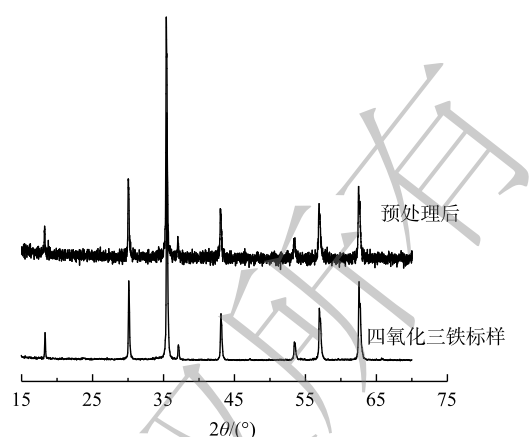


图2 预处理后,零价铁复合体系和四氧化三铁标样的XRD谱图

Fig. 2 XRD pattern of hybrid system after pretreatment and magnetite standard.

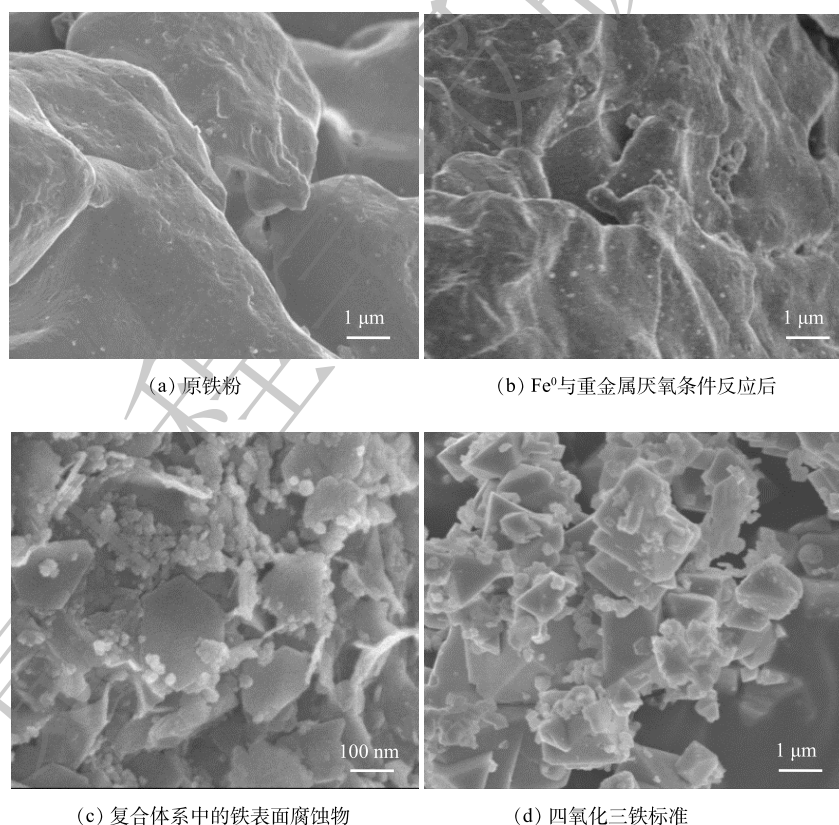


图3 不同体系中铁粉表面和腐蚀产物的SEM图。

Fig. 3 SEM images of Fe^0 surface and corrosion products in different systems.

Ni^{2+} 的去除率分别为93%和62%。因此,后续的实验只考察 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在不同条件下对复合重金属离子的去除效果。

通常,铁粉粒径越小或铁粉用量越大,均会促进 Fe^0 对污染物的去除^[26]。由图4可以看出,随着铁粉粒径减小或铁粉用量的增加, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 去除 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的效率均升高。当加入0.15 g 100目

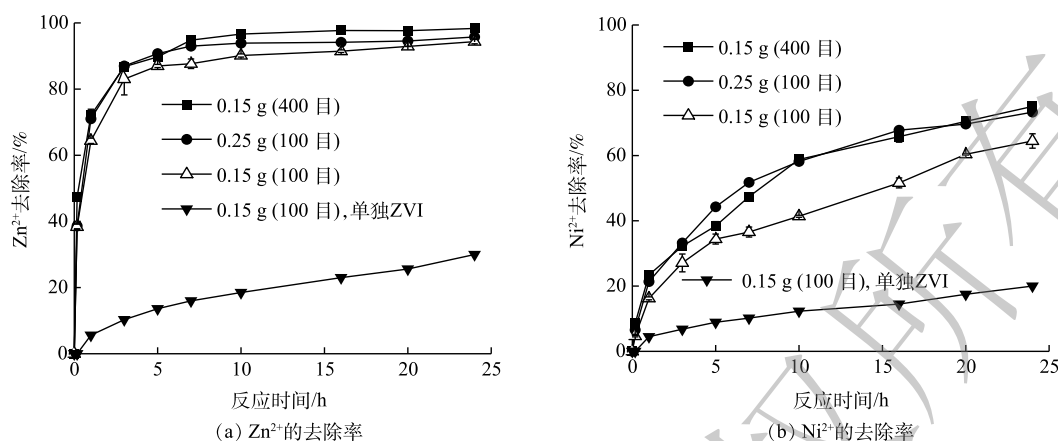


图4 铁粉用量和粒径对不同体系去除复合重金属的影响。

Fig. 4 Effects of Fe^0 dosage and particle size on the removal of multiple heavy metals in different systems.

的铁粉时, 反应 24 h 以后, Zn^{2+} 的去除率为 93%, 而 Ni^{2+} 去除率为 62%。当铁粉用量增加到 0.25 g 或铁粉用量不变而粒径减小为 400 目时, Zn^{2+} 的去除率分别提高到 95% 和 98%, 而 Ni^{2+} 去除率均约为 70%。增加铁粉用量或减小铁粉粒径均可增加铁粉表面活性位点^[24], 从而提高反应速率。在相同条件下, Zn^{2+} 的去除率明显高于 Ni^{2+} , 说明 Zn^{2+} 更容易被吸附。由于 Zn 的标准电位 (-0.76 V) 比 Fe (-0.44 V) 低, Fe^0 不可能将 Zn^{2+} 还原, 只能通过铁腐蚀产物的吸附和共沉淀来去除。前人在研究微米或纳米 Fe^0 处理 Zn^{2+} 的过程中, 也认为吸附和共沉淀是其去除机理^[27-28]。由于 Fe_3O_4 的导电性, 不会钝化铁表面, 从而使铁腐蚀反应能够持续进行, 不断产生新的铁腐蚀产物, 从而能够持续地去除 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 。

2) 预处理时, 不同 Fe^{2+} 浓度对重金属去除的影响。在 Fe^0 预处理的时候, 利用反应瓶溶液中的溶解氧 (来自瓶中顶部空气中的氧气) 作为氧化剂, 借助溶液中的 Fe^{2+} , 通过一系列化学反应在铁表面形成一层 Fe_3O_4 膜, 从而得到 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系。因此, 在预处理的时候, 氧气和 Fe^{2+} 的量都可能改变复合体系中 Fe_3O_4 的量, 从而改变后续的反应速率。同时, Fe^{2+} 与 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的价态一样、离子半径也相似, 可能会对其吸附产生抑制作用。因此, 预处理的时候, 分别加入 0.5、1.0 和 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$, 考察其对不同重金属去除的影响。由图 5(a) 可知, 预处理以后, 溶液中还保留了大量的溶解态 Fe^{2+} 。起始加入 0.5、1.0 和 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$, 预处理后, 分别检测到 0.37、0.71 和 1.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶解态的 Fe^{2+} 。这表明在预处理阶段, 只要少量的 Fe^{2+} 就可以完成预处理。与重金属混合液反应后, Fe^{2+} 浓度逐渐升高, 在前 2 h 内增加最快, 随后逐渐减慢并趋于稳定。这说明, 在

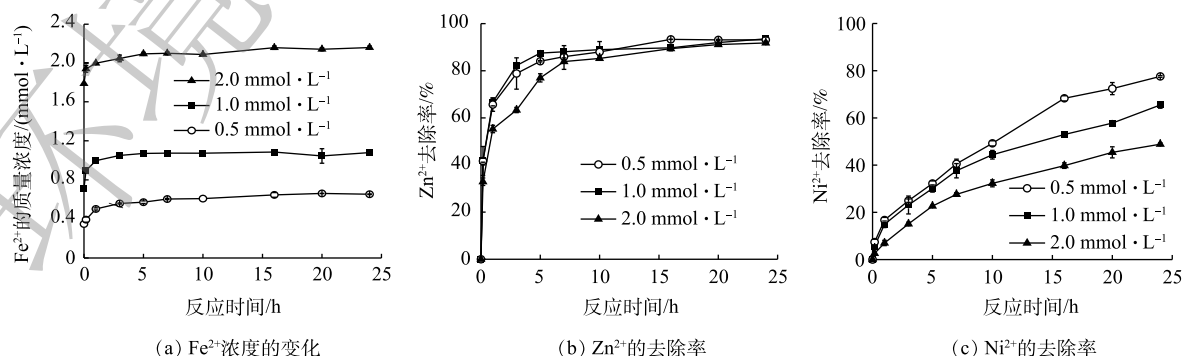


图5 预处理过程中, 不同初始亚铁浓度对复合重金属去除的影响

Fig. 5 Effect of different initial ferrous concentration on the removal of complex heavy metals during pretreatment.

反应过程中, 伴随重金属的去除, 可以释放出 Fe^{2+} 。其中, Zn^{2+} 不可能与 Fe^0 发生置换反应, 只有 Ni^{2+} 有可能被 Fe^0 还原, 释放等量的 Fe^{2+} [29-30]。但也有研究认为, 当 Zn^{2+} 吸附到铁腐蚀产物表面后, 会通过水解过程释放等量的 H^+ , 这些 H^+ 再与 Fe^0 反应, 释放出与 Zn^{2+} 等量的 Fe^{2+} [31]。由图 5(b)、图 5(c) 可知, 体系中过多的 Fe^{2+} 会抑制 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除, 尤其对 Ni^{2+} 的去除抑制作用更明显。当 Fe^{2+} 起始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 Zn^{2+} 的去除影响不大, 反应 24 h 以后, 去除率均在 90% 左右; 但当 Fe^{2+} 起始浓度增加到 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在反应前 8 h 内, Zn^{2+} 去除速率最慢, 但在 24 h 以后, 去除率与其它 Fe^{2+} 浓度的相当。这说明 Fe^{2+} 对 Zn^{2+} 去除的影响比较小, 对于低浓度的 Fe^{2+} ($\leq 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 可以忽略其影响。但对于 Ni^{2+} 的去除, Fe^{2+} 的抑制作用非常明显, 随着其浓度的增加, 其抑制作用则增强。当预处理 Fe^{2+} 为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ni^{2+} 的去除效果最高, 可以达到 77%; 但当 Fe^{2+} 初始浓度分别为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ni^{2+} 去除率分别只有 65.48% 和 48.85%。这可能归因于以下 2 点: 一是由于过多的 Fe^{2+} 会抑制 Fe^0 与 Ni^{2+} 的置换反应 ($\text{Fe}^0 + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^0$), 从而不利于 Ni^{2+} 的去除; 二是由于 Ni^{2+} 在铁氧化物表面的吸附能力比 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 差。

3) 不同 Cr(VI) 浓度对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 去除的影响。 Cr(VI) 是环境中很常见的重金属污染物, 常与 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 等重金属共存于污染水体中。 Cr(VI) 的水溶性好, 迁移能力很强, 容易被生物利用。图 6 是不同浓度的 Cr(VI) 对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 去除的影响。相比于不加 Cr(VI) 的体系, 低浓度 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Cr(VI) 会显著促进 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除, 反应 24 h 后, Zn^{2+} 的去除率达到 92%, Ni^{2+} 的去除率达到 67.5%。但随 Cr(VI) 浓度的升高, 其促进作用不明显, 甚至在反应开始后的最初几个小时, 反而抑制了 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除, 直到 24 h 后, Cr(VI) 对 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除最终表现为促进作用, 且促进作用较小。 Cr(VI) 影响 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 去除的原因主要有 2 点: 一是由于 Cr(VI) 的还原也会消耗 Fe^{2+} , 从而减少了 Fe^{2+} 的竞争吸附作用, 有助于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除; 二是由于 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 后, 与 Fe(III) 形成共沉淀 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$, 附在 Fe^0 表面, 抑制了电子传递和 Fe^0 的腐蚀反应, 从而不利于 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除[32-33]。相比于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} , Cr(VI) 在很短的时间内就被快速去除 (图 6(c))。这说明 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 可以快速去除 Cr(VI) 。对于相对低浓度的 Cr(VI) 与 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 共存时, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 可以同时快速地去掉 3 种重金属, 但当 Cr(VI) 浓度过高时, 只能有效地去除 Cr(VI) , 而对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除效果并不理想。

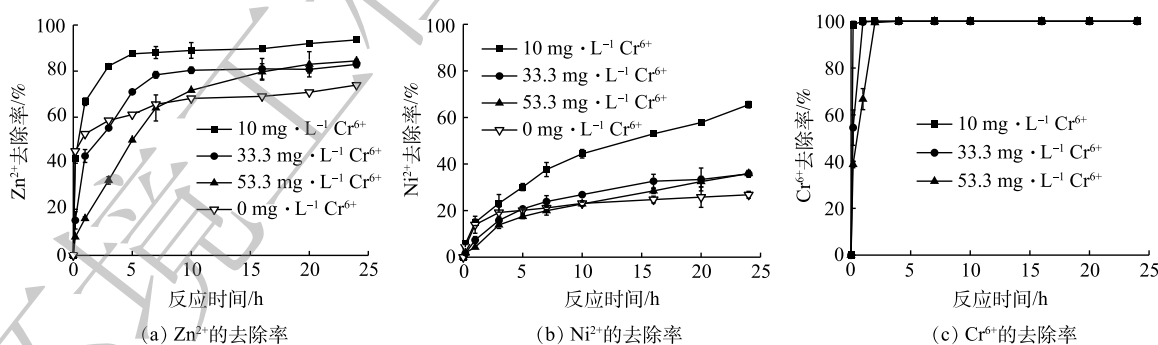


图 6 不同 Cr(VI) 浓度对复合重金属去除的影响

Fig. 6 Effects of Cr(VI) concentration on the removal of multiple heavy metals.

4) 不同 Fe^{2+} 预处理及其与 Cr(VI) 共存时对重金属去除的影响。根据以上结果, 在预处理中, 过高浓度的 Fe^{2+} 不利于后续对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除。而低浓度的 Cr(VI) 会显著促进对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除。因此, 单独考察了在预处理过程中加入不同初始浓度的 Fe^{2+} 以及同时加入 Fe^{2+} 和 Cr(VI) 对 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 去除 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的影响。如图 7 所示, 不加 Cr(VI) 时, 预处理 Fe^{2+} 浓度升高, 不利于后续 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除。这与前面的结果一致。在相同条件下, 加入 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr(VI)}$ 后, Zn^{2+} 的去除率由

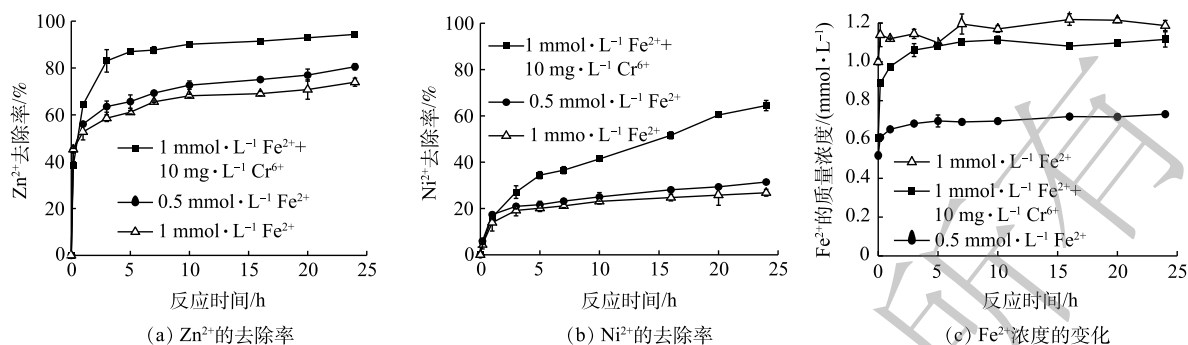


图7 不同起始Fe²⁺浓度和Cr(VI)对复合体系去除复合重金属的影响

Fig. 7 Effects of different initial Fe²⁺ and Cr(VI) on multiple heavy metals removal in hybrid systems

74% 提高到 94%。Fe²⁺增加不利于 Ni²⁺ 的去除，但在加入 Cr(VI) 后，Ni²⁺ 的去除率由 26% 提高到 65%。加入 Cr(VI) 会消耗部分 Fe²⁺，这也是其促进作用的原因之一。此外，有研究^[34]表明，Fe(III) 与 Cr(VI) 还原产生的 Cr(III) 形成 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃，该产物具有很好的混凝沉淀效果，能够吸附去除重金属离子。但是，产生的 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃ 覆盖在铁表面，由于其导电性差，不利于后续铁腐蚀反应的进行，因而对 Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 的去除产生不利的影响。因此，Cr(VI) 对 Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 去除会受到 Cr(VI) 浓度变化的影响。

2.3 吸附动力学

对所获得的实验结果分别用准一级动力学和准二级动力学模型进行了拟合。由图8可看出，不论哪种粒径的铁粉，对于 Zn²⁺ 的去除，反应前 10 min 均非常迅速，很快就达到平衡。如图9所示，Ni²⁺ 的去除速率在反应初期慢很多，平衡吸附量也比 Zn²⁺ 低。这说明 Fe⁰ 对 Zn²⁺ 的吸附性能要明显优于 Ni²⁺。由表2可见，准二级动力学模型的可决系数 R² 要稍微优于准一级动力学模型，说明 Fe⁰/Fe₃O₄ 对 Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附更符合准二级动力学模型。这也表明在整个吸附过程中，化学吸附占主导地位。这与 Fe⁰ 去除 Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的结论一致^[35-36]。

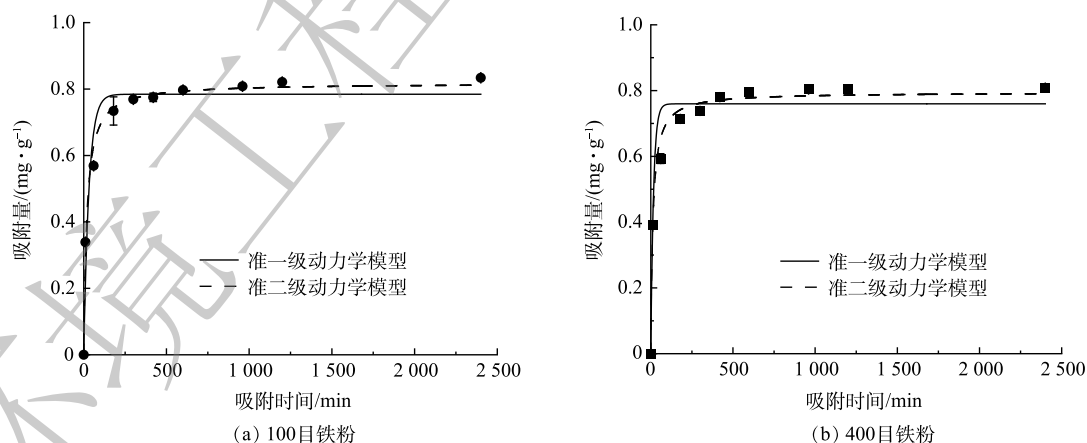


图8 不同粒径的铁粉吸附 Zn²⁺ 的动力学模型

Fig. 8 Kinetic model of Zn²⁺ adsorption by different iron particles

2.4 Fe⁰/Fe₃O₄ 流化床反应器去除复合重金属

1) 不同铁粉浓度对复合重金属去除的影响。从前面的批处理实验结果可知，Fe⁰/Fe₃O₄ 是一个高活性的系统，可以持续有效地去除 Zn²⁺、Ni²⁺。由图10可见，以 K₂Cr₂O₇ 作为预处理剂，当铁粉质量浓度从 50 g·L⁻¹ 提升到 70 g·L⁻¹ 时，Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的去除率随之升高。当铁粉质量浓度 70 g·L⁻¹

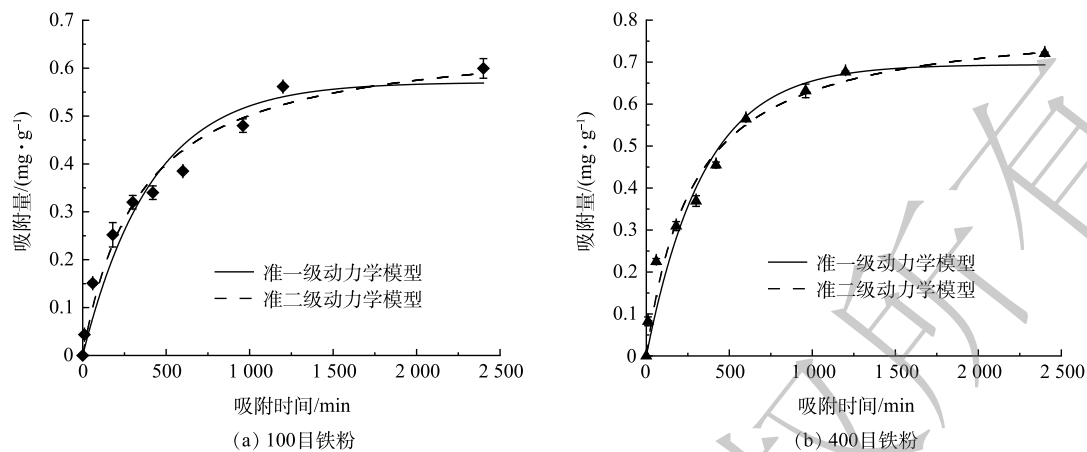


图 9 不同粒径的铁粉吸附 Ni²⁺的动力学模型
Fig. 9 Kinetic model of Ni²⁺ adsorption by different iron particles

表 2 吸附动力学拟合参数
Table 2 Adsorption kinetics fitting parameters

重金属	铁粉粒径/目	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1})$	R^2
Zn	100	0.784	0.031	0.951	0.817	0.067	0.989
	400	0.759	0.061	0.944	0.794	0.098	0.986
Ni	100	0.570	0.002	0.959	0.673	0.004	0.978
	400	0.694	0.002	0.962	0.807	0.004	0.975

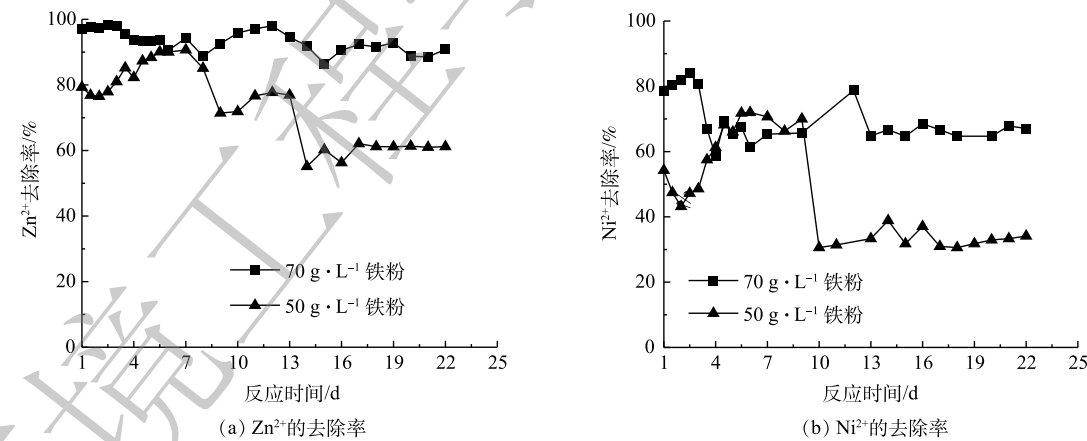


图 10 不同铁粉浓度对流化床反应器去除复合重金属去除的影响。

Fig. 10 Effects of different dosage of iron powder on multiple heavy metals removal in fluidized bed reactor.

时，在 22 d 的运行时间内，Zn²⁺ 的去除率基本维持在 90% 左右，而 Ni²⁺ 的去除率虽然波动较大，仍可维持在 68% 左右。但当铁粉质量浓度降到 50 g·L⁻¹ 时，在前 7 d，Zn²⁺ 的去除率在 80%~90%，然后逐渐降低，15 d 以后，维持在 62%；在第 6~9 天，Ni²⁺ 的去除率保持在 70% 左右，随后快速降低到 30% 左右，并一直保持到第 22 天。增加铁粉用量，单位体积内有更多的铁表面活性点位吸附 Ni²⁺ 和 Zn²⁺，其去除效果更好。这也与前面的批处理实验结果一致。对于 50 g·L⁻¹ 的铁粉用量，在起始阶段，其去除率就比 70 g·L⁻¹ 的铁粉用量下低，虽然随后差距缩小，但十几天以后，去除率远

低于 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是由于：在初始阶段，铁粉腐蚀产物的不断增加，减小了低浓度铁粉带来的影响；但是随着铁粉的不断消耗，产生的腐蚀产物越来越少，其处理效率也很快降低，但由于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的浓度不高 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，因而依然可以保持相对稳定的去除效果。这说明 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铁粉用量过少，难以维持持续、有效的处理效果，最好要保持 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或更高的铁粉质量浓度。对于 Cr(VI) 的处理效果，与前面批处理的结果一致，很快就被去除完全，因此，这里没有给出其结果。

2) 不同氧化剂对复合重金属去除的影响。在预处理阶段，加入氧化剂才能生成复合体系。因此，比较了不同氧化剂(氧气、硝酸盐和重铬酸钾)对复合体系活性的影响，结果如图11所示。以氧气(空气)预处理制备的复合体系对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率最高。连续运行 22 d， Zn^{2+} 的去除效果一直可以保持在 90% 以上，而 Ni^{2+} 的去除率在前 18 d 可稳定在 80% 左右，随后去除率逐渐降低，到第 22 天的时候，只有 50%。以重铬酸钾预处理时，在第一周内， Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除效果持续升高，最高分别达到 91% 和 72%，但随后又不断下降，尤其是 Ni^{2+} ，在第 10 天的时候，去除率快速下降到 ~30%。以硝酸钾作为预处理剂， Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的处理效果最差。在前 10 d，对 Zn^{2+} 的去除效果保持在 90% 左右，随后去除效果快速降低，而且不稳定。而对于 Ni^{2+} 的去除，从一开始就持续下降，12 d 以后，几乎没有去除。从 3 种体系中的 pH 来看，并没有明显差别(图 11(c))。在 3 种氧化剂预处理体系中， Fe^{2+} 的浓度差别较大(图 11(d))。在氧气体系中， Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除效果最好，所以 Fe^{2+} 的浓度一直最高；而另外 2 个反应器中的 Fe^{2+} 最低，尤其是硝酸钾预处理的反应器，出水中

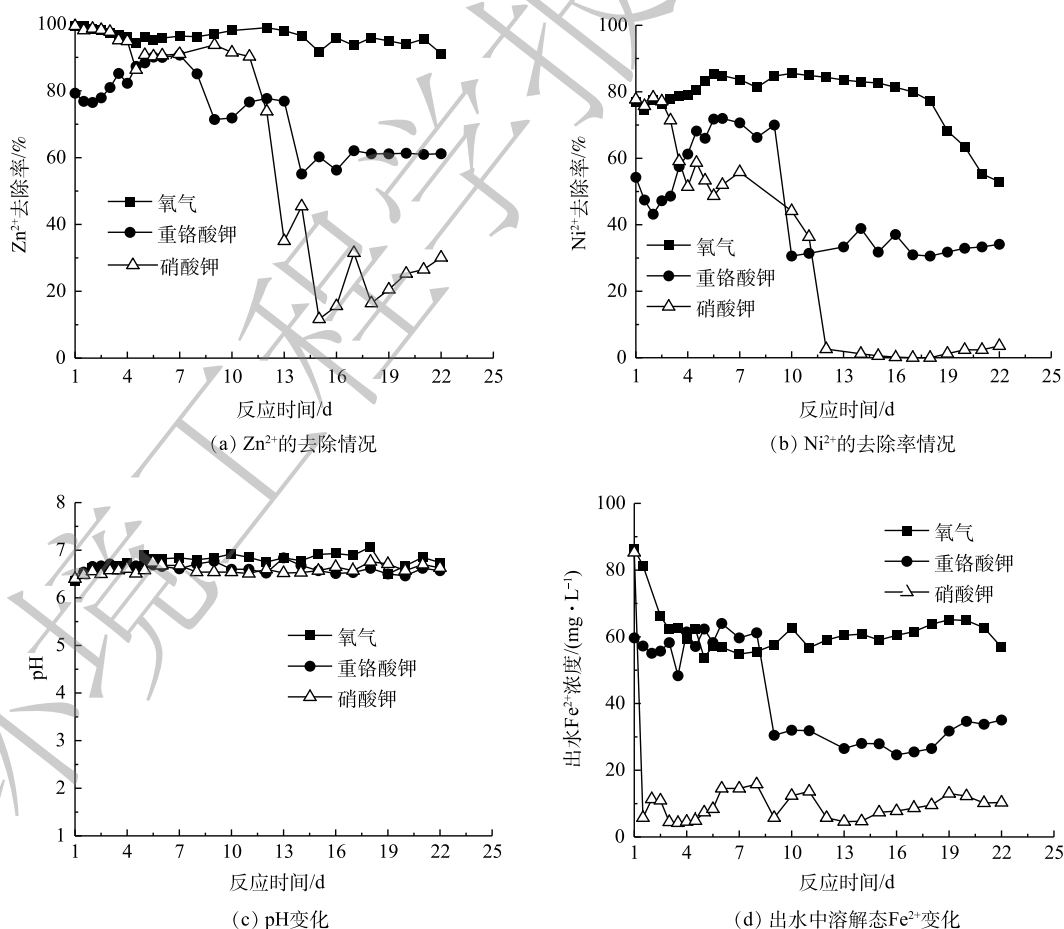


图 11 不同氧化剂预处理对流化床反应器去除复合重金属的影响。

Fig. 11 Effects of different oxidants pretreatment on multiple heavy metals removal in fluidized bed reactor.

的 Fe^{2+} 仅有 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。与批处理实验的结果相似, 出水中都没有检测到溶解态的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。这说明复合体系对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的处理效果有保障。总体而言, 以氧气作为预处理剂的效果最好, 其次是用重铬酸钾和硝酸钾的预处理。

3) 4个反应器去除复合重金属的效果比较。图12展示了4个流化床反应器对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的处理效果。各流化床反应器的操作条件见表1。其中, 由于4个反应器的出水中都未检测到溶解态的 $\text{Cr}(\text{VI})$, 故未提供其数据。由图12可看出, 反应器C对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的处理效果最好, Zn^{2+} 的去除率都维持在90%以上; Ni^{2+} 在前17 d的去除率一直保持在80%左右, 随后不断下降, 到第22天, 去除率降到50%。其次是反应器B, 对 Zn^{2+} 的去除效果基本保持在90%左右, 尽管 Ni^{2+} 的去除率在开始阶段波动很大, 但运行7 d后也可稳定在68%左右。C反应器出水中的 Fe^{2+} 浓度最高, 这说明在 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 去除的同时释放出 Fe^{2+} , 与前文的实验结果一致。尽管C反应器 ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的铁粉质量浓度比B反应器 ($70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 低, 但C反应器的处理效果最好, 这说明以氧气作为预处理剂制备的复合体系活性最强。A反应器在前9 d对 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率较高, 但随后快速下降, Fe^{2+} 浓度的变化趋势类似。D反应器的处理效果最差, 不管是 Zn^{2+} 还是 Ni^{2+} , 去除率很快下降。综上所述, 复合体系对 Zn^{2+} 的去除效果要远远好于 Ni^{2+} , 这与批处理实验的结果一致。4个反应器的 Fe^{2+} 出水浓度与 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的变化趋势一致。出水中的 Fe^{2+} 浓度越高, Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除效果也越好。这说明 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除过程中, 会直接或间接影响产生 Fe^{2+} 。

4) 重金属去除机理分析。批处理和流化床实验的结果均说明 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有很强的活性, 可以

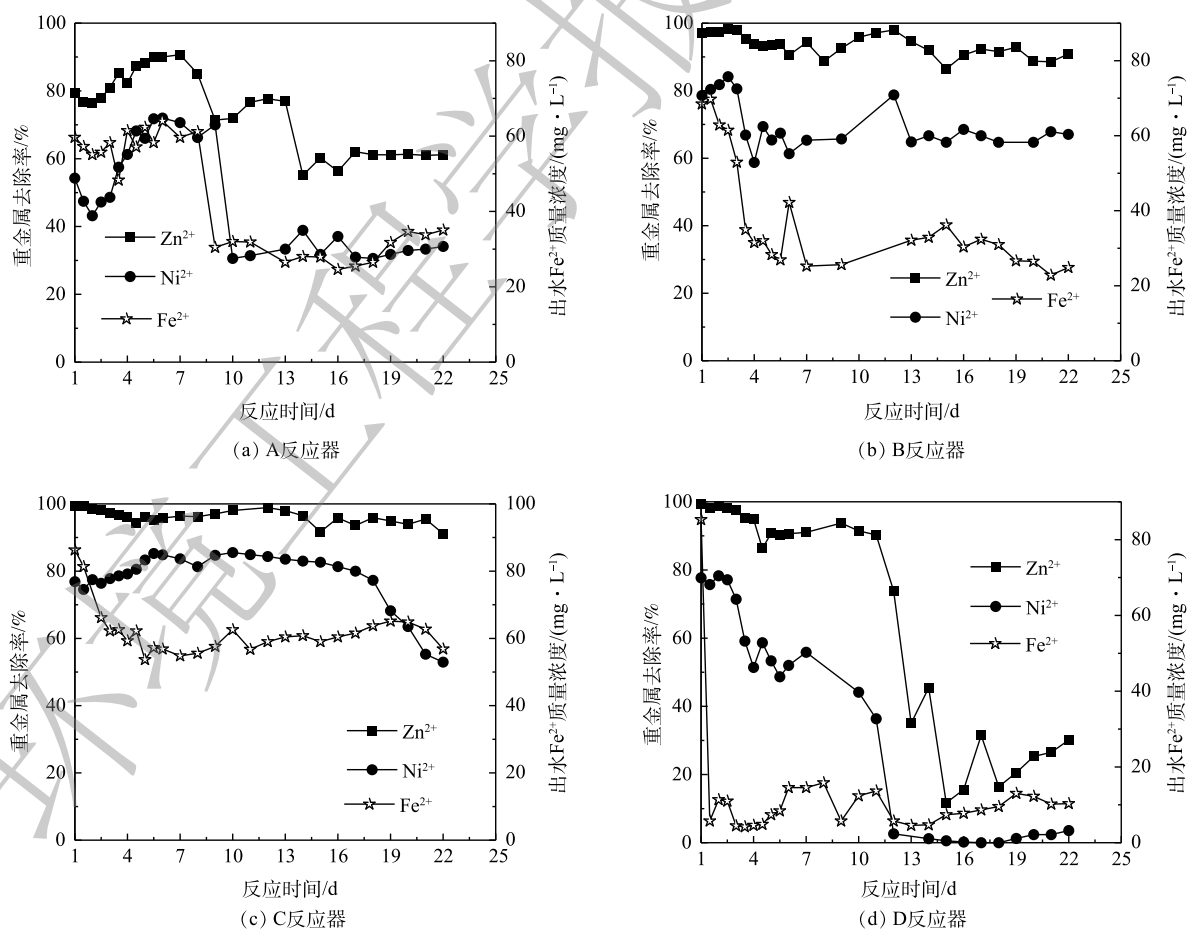


图12 4个流化床反应器去除复合重金属的情况

Fig. 12 Removal of multiple heavy metals in the four fluidized bed reactors.

持续地去除 Cr(VI)、Zn²⁺和 Ni²⁺。对三者的处理速率为 Cr(VI)>Zn²⁺>Ni²⁺。在很短的时间内 Cr(VI) 就可以被快速去除。根据 3 种重金属和 Fe⁰ 的标准电位, 可以从理论上判断不同重金属的去除机理。根据 Zn 和 Ni 的标准电位, Fe⁰ 不可能还原 Zn²⁺, 只能通过铁腐蚀产物的吸附和共沉淀去除。Ni²⁺ 的标准电位稍微高于 Fe⁰, 其氧化还原反应的驱动力很小, 还原反应的速率很慢, 也可能不会发生氧化还原反应。Cr(VI) 的标准电位为 1.33V, 远高于 Fe⁰, 因此, 很容易被 Fe²⁺和 Fe⁰ 还原。为确定 Cr(VI) 和 Ni²⁺ 的去除机理, 通过 XPS 对反应前后 Cr 和 Ni 的价态进行了分析, 结果如图 13 所示。反应前, Ni²⁺ 的 2p_{3/2} 结合能在 856.5 eV(图 13(a)), 反应后在 852.6 eV 处出现 1 个尖峰, 归属于单质镍, 856.5 eV 处的峰变弱。这说明部分 Ni²⁺ 被还原为 Ni⁰, 部分 Ni(II) 可能是被吸附或共沉淀。在纳米 Fe⁰ 去除 Ni²⁺ 的过程中, 也存在部分还原和部分吸附的现象^[37-38]。由图 13(b) 可见, 反应后 Cr(VI) 的 2p_{1/2} 峰 (579.2 eV) 消失, 而在 577.1 eV 处出现 1 个几乎相同的峰, 可归于 Cr(III), 说明 Cr(VI) 全部被还原为 Cr(III)。已有的研究^[39-40] 也表明 Fe⁰ 可以有效地还原 Cr(VI) 为 Cr(III)。

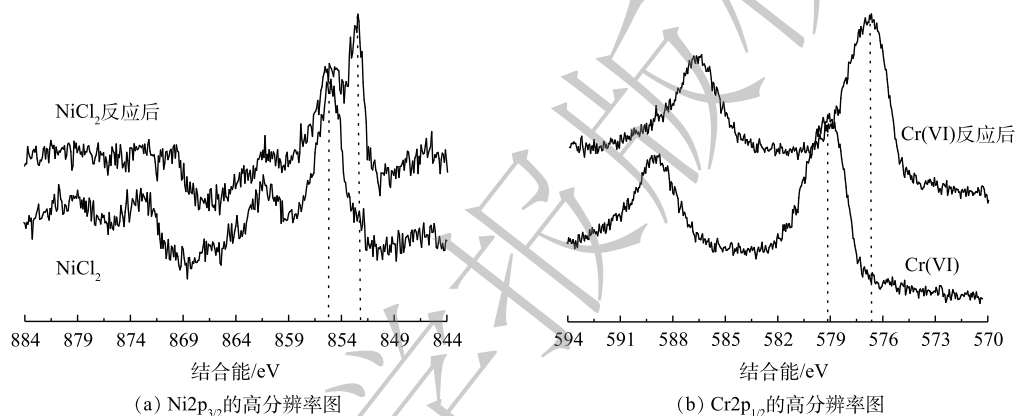


图 13 Ni、Cr 反应前后的 XPS 高分辨率谱图

Fig. 13 High resolution of XPS spectra of Ni and Cr before and after reaction.

3 结论

1) 经过预处理后, 在 Fe⁰ 表面生成一层晶型完好、晶相单一的 Fe₃O₄。复合体系的活性远高于单独的 Fe⁰, 显著提高其对 Zn²⁺、Ni²⁺和 Cr(VI) 的去除率。

2) 增加铁粉用量或减小铁粉粒径均可提高对 Zn²⁺和 Ni²⁺的去除效果。Fe²⁺浓度升高对 Fe⁰/Fe₃O₄ 去除 Zn²⁺的影响不大, 但会明显抑制对 Ni²⁺的去除。10 mg·L⁻¹Cr(VI) 会促进 Fe⁰/Fe₃O₄ 对 Zn²⁺和 Ni²⁺的去除, 但过多的 Cr(VI) 由于与 Fe(III) 共沉淀覆盖在 Fe⁰ 表面, 不利于铁腐蚀反应的进行, 从而大大降低其促进作用。无论是改变铁粉用量、铁粉粒径、Fe²⁺或 Cr(VI) 浓度, 还是预处理氧化剂的不同, 对 Cr(VI) 的处理效果最好, 其次是 Zn²⁺和 Ni²⁺。

3) 在流化床反应器中, Fe⁰/Fe₃O₄ 可有效去除 Zn²⁺、Ni²⁺和 Cr(VI), 增加铁粉用量可提高 Zn²⁺和 Ni²⁺的去除效果。相比于重铬酸钾和硝酸钾, 以空气作为预处理辅助剂, 制备的复合体系活性最强, 能持续、有效地去除 Zn²⁺和 Ni²⁺。

4) 在 Fe⁰/Fe₃O₄ 中, Ni²⁺的去除机理为部分还原为单质镍、部分吸附或共沉淀, 而 Cr(VI) 全部被还原为 Cr(III)。

参考文献

[1] WANG P, HU Y, CHENG H F. Municipal solid waste (MSW)

incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in

- China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 461-475.
- [2] ZHOU Q Q, YANG N, LI Y Z, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017[J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 22: e925.
- [3] LIU X P, JIANG J, YAN Y, et al. Distribution and risk assessment of metals in water, sediments, and wild fish from Jinjiang River in Chengdu, China[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 45-52.
- [4] HUANG Y, CHEN Q Q, DENG M H, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 207: 159-168.
- [5] 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.
- [6] 杨世迎, 任腾飞, 张艺萱, 等. 水环境中ZVI/氧化剂体系及其电子迁移作用机制[J]. *化学进展*, 2017, 29(4): 388-399.
- [7] LINGAMDINNE L P, CHANG Y, YANG J, et al. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 74-84.
- [8] FU F L, DIONYSIOU D D, LIU H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 194-205.
- [9] ZOU Y D, WANG X X, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7290-7304.
- [10] SUN Y L, LI J X, HUANG T L, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review[J]. *Water Research*, 2016, 100: 277-295.
- [11] LEWIS A S, HUNTINGTON T G, MARVIN-DIPASQUALE M C, et al. Mercury remediation in wetland sediment using zero-valent iron and granular activated carbon[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 366-373.
- [12] 席冬冬, 李晓敏, 熊子璇, 等. 生物炭负载纳米零价铁对污染土壤中铜钴镍铬的协同去除[J]. *环境工程*, 2020, 38(6): 58-66.
- [13] 张守秋, 岑洁, 吕德义, 等. 纳米零价铁去除水中重金属铅、铬离子的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2019, 33(3): 524-532.
- [14] WU Y X, WANG Y, HUANG X F, et al. Zerovalent iron in conjunction with surfactants to remediate sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and nickel[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 479-488.
- [15] LING L, HUANG X Y, LI M R, et al. Mapping the reactions in a single zero-valent iron nanoparticle[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14293-14300.
- [16] GUAN X H, SUN Y K, QIN H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014)[J]. *Water Research*, 2015, 75: 224-248.
- [17] HAN W J, FU F L, CHENG Z H, et al. Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 437-446.
- [18] CHEN L, CHEN Z H C, CHEN D, et al. Removal of hexavalent chromium from contaminated waters by ultrasound-assisted aqueous solution ball milling[J]. *Journal of Environmental Science*, 2017, 52: 276-283.
- [19] LEONEL A G, MANSUR A A P, MANSUR H S. Advanced functional nanostructures based on magnetic iron oxide nanomaterials for water remediation: A review[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116693.
- [20] ELJAMAL O, THOMPSON I P, MAAMOUN I, et al. Investigating the design parameters for a permeable reactive barrier consisting of nanoscale zero-valent iron and bimetallic iron/copper for phosphate removal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112144.
- [21] TANG C L, HUANG Y H, ZENG H, et al. Reductive removal of selenate by zero-valent iron: The roles of aqueous Fe^{2+} and corrosion products, and selenate removal mechanisms[J]. *Water Research*, 2014, 67: 166-174.
- [22] TANG C L, HUANG Y H, ZHANG Z, et al. Rapid removal of selenate in a zero-valent iron/ Fe_3O_4 / Fe^{2+} synergetic system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 320-327.
- [23] SU J J, CHEN H, WANG J L, et al. Enhanced dechlorination of carbon tetrachloride by Ni-doped zero-valent iron nanoparticles@magnetic Fe_3O_4 ($\text{Ni}_4/\text{Fe}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$) nanocomposites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126691.
- [24] YANG Z, MA X H, SHAN C, et al. Activation of zero-valent iron through ball-milling synthesis of hybrid $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCl}_2$ microcomposite for enhanced nitrobenzene reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 698-704.
- [25] WU B, JIA H C, YANG Z, et al. Enhanced removal of selenate from mining effluent by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ -pretreated zero-valent iron[J]. *Water Science & Technology*, 2018: 526/514878.
- [26] 秦泽敏, 董黎明, 刘平, 等. 零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(12): 3106-3111.
- [27] LIANG W, DAI C M, ZHOU X F, et al. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous zinc ions under various experimental conditions[J]. *PloS One*, 2014, 9(1): e85686.
- [28] LI X Q, ZHANG W X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19): 6939-6946.
- [29] 桑丽. 鼠李糖脂改性纳米零价铁对镍污染土壤修复及机理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [30] SANG L, WANG G H, LIU L, et al. Immobilization of Ni (II) at three levels of contaminated soil by rhamnolipids modified nano zero valent iron ($\text{RL}@ \text{nZVI}$): Effects and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130139.
- [31] Musić, S Ristić M. Adsorption of trace elements or radionuclides on hydrous iron oxides[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1988, 120(2): 289-304.
- [32] MA L Y, DU Y G, CHEN S H, et al. Highly efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution by pinecone biochar supported nanoscale zero-valent iron coupling with *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132184.
- [33] MIN X B, LI Q, ZHANG X M, et al. Characteristics, kinetics, thermodynamics and long-term effects of zerovalent iron/pyrite in remediation of Cr(VI)-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 289: 117830.

- [34] 吕晓书. 稳定化纳米级零价铁的制备及对水中Cr(VI)的去除机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [35] ARECO M M, SALEH-MEDINA L, TRINELLI M A, et al. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead *Avena fatua* biomass and the effect of these metals on their growth[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 110: 305-312.
- [36] ARGUN M E, DURSUN S, OZDEMIR C, et al. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 77-85.
- [37] MAHDY A M, ZHANG T Q, LIN Z, et al. Zero-valent iron nanoparticles remediate nickel-contaminated aqueous solutions and biosolids-amended agricultural soil[J]. *Materials*, 2021, 14(10): 2655.
- [38] LI Z, DONG H, ZHANG Y, et al. Enhanced removal of Ni(II) by nanoscale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 43-49.
- [39] XIE Y Y, LU G T, TAO X Q, et al. A collaborative strategy for elevated reduction and immobilization of Cr(VI) using nano zero valent iron assisted by schwertmannite: Removal performance and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126952.
- [40] FU F L, HAN W J, TANG B, et al. Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: Simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 534-540.

(责任编辑: 曲娜)

Simultaneous removal of multiple heavy metals from water using Fe⁰/Fe₃O₄ composite materials

JIANG Wei^{1,2}, YANG Fangli^{1,2}, WU Yonghong^{1,3}, CHEN Guanzhong^{1,2}, CHEN Hongfeng^{1,2}, TANG Cilai^{1,2,*}

1. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

*Corresponding author, E-mail: bolong8111@163.com

Abstract Zero-valent iron (Fe⁰) is a type of metal with moderate reducibility, it can be used to remove heavy metals from water through Fe⁰ reduction, adsorption and/or co-precipitation by iron corrosion products. However, Fe⁰ corrosion reaction is not continuously occurred due to its surface passivation, which is the key step to limit the application of Fe⁰. In this study, Fe⁰/Fe₃O₄ hybrid system was prepared *in situ* by simple chemical method. Then simultaneous removal of Zn²⁺, Ni²⁺ and Cr(VI) from water by this hybrid system was investigated using batch experiment and fluidized bed reactor with continuous flow. The results showed that pretreatment could lead the coating of Fe₃O₄ with good crystal structure on Fe⁰ surface, which was identified by SEM and XRD. Compared with Fe⁰ alone, Fe⁰/Fe₃O₄ system significantly improved the removal efficiencies of Zn²⁺, Ni²⁺ and Cr(VI). Under different conditions, Cr(VI) could be almost completely (>99%) removed by the hybrid system in a few minutes, Zn²⁺ could be well removed with the efficiency of 65%~93%, while Ni²⁺ showed a low removal efficiency of 25%~77%. The smaller particle size and more dosage of Fe⁰ promoted heavy metals removal. During pretreatment, the higher Fe²⁺ concentration, the higher dissolved Fe²⁺, which could inhibit the adsorption of Zn²⁺ and Ni²⁺ due to competitive effect. The presence of low concentration of Cr(VI) (10 mg·L⁻¹) could significantly promote the removal of Zn²⁺ and Ni²⁺ in the co-presence of these three heavy metals, but its promotion effect decreased in the presence of excessive Cr(VI). The results of fluidized bed reactor also proved that Fe⁰/Fe₃O₄ could effectively remove Zn²⁺, Ni²⁺ and Cr(VI) simultaneously. The order of removal efficiencies of three heavy metals was Cr(VI) > Zn²⁺ > Ni²⁺, which was consistent with the results of batch experiment. The higher Fe⁰ dosage, the higher removal efficiencies of heavy metals. Oxygen (aeration) exhibited the best performance as a preconditioning agent during pretreatment, potassium dichromate and potassium nitrate followed. The results of XPS showed that Cr(VI) was totally reduced to Cr(III), Ni²⁺ was partially reduced to Ni⁰, and a partial Ni²⁺ was absorbed or co-precipitated in the form of Ni(II). This study presents a novel method to effectively overcome the iron surface passivation, and provides a theoretical reference for the application of zero-valent iron-based technology for heavy metal-polluted water treatment.

Keywords zero-valent iron; heavy metals; hybrid system; fluidized bed reactor; reduction