



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306061

中图分类号 X703

文献标识码 A

高凤如, 郭洪梅, 胡俊, 等. 机械球磨强化铁/四氧化三铁对 Cr(VI) 的还原性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3562-3567. [GAO Fengru, GUO Hongmei, HU Jun, et al. Performance enhancement of Cr(VI) reduction for Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by mechanical milling[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3562-3567.]

# 机械球磨强化铁/四氧化三铁对 Cr(VI) 的还原性能

高凤如<sup>1</sup>, 郭洪梅<sup>1</sup>, 胡俊<sup>2,✉</sup>, 邱一凡<sup>2</sup>

1. 山东畜牧兽医职业学院, 潍坊 261061; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014

**摘要** Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为机械球磨助磨剂可高效去除含卤污染物, 但也面临着助磨剂尾料资源化利用的难题。机械球磨后的 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尾料具有良好的 Cr(VI) 还原性能。本研究基于尾料资源化利用和高性能材料开发的双重考虑, 通过球磨模拟制备具有高 Cr(VI) 还原性能的 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料。结果表明, 机械球磨强化了 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的 Cr(VI) 还原性能, Cr(VI) 去除率由 26.1% 提升至 91.3%。机械球磨主要是通过促进 Fe(II) 的生成和 Fe 释放电子的传递强化 Cr(VI) 还原。采用球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原 Cr(VI) 时, Fe(II) 的高生成量说明机械球磨促进了 Fe(II) 的生成, 而 Fe(III) 的高生成量和 pH 的大幅上升说明 Fe(II) 转化为 Fe(III)。利用邻菲罗啉淬灭 Fe(II), 使得球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料对 Cr(VI) 的去除率降至 41.8%, 这表明 Fe(II) 对 Cr(VI) 还原起主要作用。过量的氧气和过长的球磨时间可削弱球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Cr(VI) 还原性能, 最佳球磨条件为氮气氛围、球磨 30 min; Cr(VI) 去除效果与球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量呈正相关, 而与初始 pH 呈负相关。

**关键词** Fe; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 机械球磨; 六价铬; 还原强化

铬 (Cr) 及其化合物常用于采矿、电镀等行业中, 而在水体中主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 存在<sup>[1-2]</sup>。相较于 Cr(III), Cr(VI) 具有可吸附性低、生物毒性强的特点, 如未经处理排放到水体中, 会严重威胁我国水生态环境和人民生命健康<sup>[3-4]</sup>。目前, 关于 Cr(VI) 的处理方法主要包括物理法<sup>[5-6]</sup>和化学法<sup>[7-8]</sup>。物理法主要是采用吸附材料 (活性炭、生物炭、高分子聚合物) 将 Cr(VI) 从水相转移至吸附材料中, 该方法虽具有操作方便、材料廉价易得等优势, 但却存在二次污染风险<sup>[9]</sup>, 需进行二次处理。而化学法主要是通过加入一定数量的还原剂, 从而将 Cr(VI) 还原转化为毒性相对较低的 Cr(III), 再通过调节水体的 pH 值, 使 Cr(III) 生成沉淀物质, 实现水体和 Cr(III) 的分离, 达到去除 Cr(VI) 的目的, 该方法是目前应用最为广泛的方法。

零价铁 (Fe) 具有还原性高、环境友好等优势, 常用于水体重金属去除, 但也存在颗粒易聚集、表面易氧化等缺点<sup>[10-11]</sup>。四氧化三铁 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 是立方反尖晶石, 由 O<sup>2-</sup>与 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>亚晶格紧密堆积组成。其中, Fe(III)([Fe<sup>3+</sup>]<sub>tetra</sub>) 占据四面体阳离子位, Fe(II)([Fe<sup>2+</sup>]<sub>octa</sub>) 和 Fe(III)([Fe<sup>3+</sup>]<sub>octa</sub>) 占据正八面体阳离子位, 这使得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电子可自由转移<sup>[12]</sup>。近几年来, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 被广泛应用于污染物催化氧化、机械脱卤过程中。一方面 Fe 可促进 Fe(II)/Fe(III) 的循环; 另一方面 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可促进将电子传递给污染物的过程。在基于过一硫酸盐的催化氧化过程中, 与 Fe 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有更高的催化效率和活性物种产率<sup>[13]</sup>。

机械球磨是利用磨球和物料碰撞摩擦, 使得反应活化能降低、有利于固体污染物的降解。在机械球磨脱卤过程中, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为助磨剂可高效去除六氯苯、全氟辛酸磺酸等污染物<sup>[14-16]</sup>, 且在 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 质量为 3:7 时效果最佳。由于 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有较高的电子传递效率, 将其作为助磨剂时可降低物料比 (即降解单位质

收稿日期: 2023-06-14; 录用日期: 2023-10-30

基金项目: 山东省生猪产业技术体系 (SDAIT-08-08); 潍坊高新区 2021 年科技惠民计划项目 (2021KJHM19); 潍坊市科技发展计划项目 (2022ZJ1226); 浙江省自然科学基金资助项目 (LGF22E080027)

第一作者: 高凤如 (1988—), 女, 硕士, 讲师, [sdmygao@163.com](mailto:sdmygao@163.com); ✉通信作者: 胡俊 (1988—), 男, 博士, 副研究员, [hujun1988@zjut.edu.cn](mailto:hujun1988@zjut.edu.cn)

量污染物所需的助磨剂量),但仍面临着助磨剂尾料资源化利用的难题<sup>[16-21]</sup>。然而,研磨的 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有良好的 Cr(VI) 还原性能。目前,有研究报道手动研磨的 Fe 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 混合物可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III),究其原因 Fe 和 [Fe<sup>3+</sup>]<sub>octa</sub> 发生反应生成 [Fe<sup>2+</sup>]<sub>octa</sub><sup>[8]</sup>。因此,将机械球磨后的 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尾料用于 Cr(VI) 的还原去除,是促进尾料资源化利用的有效方式。

因此,本研究基于 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尾料资源化利用和高性能 Cr(VI) 还原材料开发的双重考虑,通过球磨模拟制备 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料,研究球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料对 Cr(VI) 的还原性能以及其强化机理;探究最佳球磨条件(球磨氛围和时间)及还原条件(球磨材料投加量和初始 pH),为研究 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 尾料资源化利用以及机械球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 还原性能的影响提供重要数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等试剂采购于国药集团化学试剂有限公司。丙酮、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、邻菲罗啉、二苯碳酰二肼和 NH<sub>2</sub>OH·HCl 等试剂采购于上海麦克林生化科技股份有限公司。Pulverisette 7 行星式球磨机(德国飞驰仪器公司)的球磨罐体为不锈钢材质(体积为 80 mL)。

### 1.2 实验方法

采用 Fe 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 共球磨制备球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料(质量比为 3:7,转速为 600 r·min<sup>-1</sup>)。所有 Cr(VI) 还原实验全部都在棕色锥形瓶(300 mL)中进行:先加入 Cr<sub>2</sub>K<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液(100 mL),然后加入定量球磨材料后进行搅拌(200 r·min<sup>-1</sup>、25 °C),定时取样 1 mL 进行分析。为确保实验结果的精确性,上述实验均重复操作两次以上。

### 1.3 分析方法

检测 Cr(VI) 的质量浓度:取 1 mL 样品置于 50 mL 玻璃比色管中,用蒸馏水稀释至标线位置;然后依次加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(50%, 0.5 mL) 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(50%, 0.5 mL) 后进行混匀;再加入 2 mL 显色液(将 0.2 g 二苯碳酰二肼溶于 50 mL 丙酮中)后进行混匀;静置 15 min 后,用分光光度计测定样品溶液在 540 nm 处的吸光度。配制 Cr(VI) 标准溶液,绘制标准曲线(1~50 mg·L<sup>-1</sup>)。

检测 Fe(II) 的质量浓度:取 1 mL 样品置于 50 mL 玻璃比色管中,用蒸馏水稀释至标线位置;依次加入 5 mL 乙酸-乙酸铵缓冲液(10 mmol·L<sup>-1</sup>) 和 0.5 mL 邻菲罗啉溶液(5%) 后混匀;静置 15 min 后,用分光光度计测定样品溶液在 510 nm 处的吸光度。配制 Fe(II) 标准溶液,绘制标准曲线(2.5~100 mg·L<sup>-1</sup>)。

检测总铁的质量浓度:取 1 mL 样品置于 50 mL 玻璃比色管中,用蒸馏水稀释至标线位置;依次加入 1 mL 盐酸羟胺(10%)、0.5 mL 邻菲罗啉溶液(5%) 和 5 mL 醋酸盐缓冲液(10 mmol·L<sup>-1</sup>);静置 15 min 后,用分光光度计测定样品溶液在 510 nm 处的吸光度。配制总铁标准溶液,绘制标准曲线(2.5~100 mg·L<sup>-1</sup>)。总铁质量浓度减去 Fe(II) 质量浓度即为 Fe(III) 质量浓度。

材料表征:元素表征采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱分析仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Fisher Scientific)。以 Al K $\alpha$  为激发源,工作电压为 12 kV,灯丝电流为 6 mA;全谱扫描通能为 100 eV,步长为 1 eV,窄谱扫描通能为 50 eV,步长为 0.1 eV。晶型表征采用 Ultima VI 型 X 射线衍射光谱分析仪(X-Ray diffraction, XRD, Rigku)。以 Cu-K $\alpha$  为测试靶,管电压为 60 kV,电流为 55 mA,扫描范围(2 $\theta$ )为 10°~80°。

## 2 结果与讨论

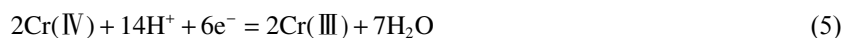
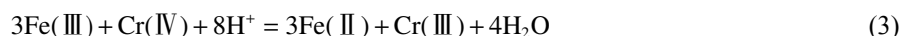
### 2.1 Cr(VI) 去除性能

图 1 表示 Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的 Cr(VI) 还原性能状况。实验条件:Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料投加量为 2.0 g·L<sup>-1</sup>,球磨氛围为空气,球磨时间为 60 min,Cr(VI) 质量浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>,初始 pH 为 3.0。可以发现,未球磨 Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料对 Cr(VI) 的去除效果较差,反应 120 min 后,Cr(VI) 去除率分别为 29.7%、24.0%、26.1%。此时,Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Cr(VI) 去除效果高于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,但低于 Fe,说明 Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之间的反应较弱。球磨 Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料对 Cr(VI) 的去除效果均有提升,相比未球磨的材料,去除率分别增加了 17.6%、6.0%、65.2%。对于 Fe,机械球磨可去除其表面钝化层<sup>[22-23]</sup>;而对于

Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 机械球磨可强化 Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之间的反应<sup>[8,16]</sup>。球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的稳定性结果表明, 在 120 min 时 Cr(VI) 的去除率在第 1、2 次循环中分别为 41.3% 和 26.9%, 再次球磨后, Cr(VI) 的去除率可恢复到 >90%。

## 2.2 机械球磨强化机理

球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的晶型和元素表征结果如图 2 所示。由图 2(a) 中 XRD 结果可见, 球磨后 Fe 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶体减少; XPS 结果表明 Fe<sup>0</sup> 含量有所减小, 而 Fe(II) 含量有所增加 (图 2(b))。该结果可能是由以下 2 点原因所致: 一方面, Fe 与含氧物质 (空气中的氧或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 释放的氧) 在高温下反应生成 Fe(II) (式 (1)); 另一方面, Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 发生氧化还原反应生成 Fe(II) (式 (2))。Fe(II) 含量增加可加速 Cr(VI) 的还原 (式 (3))。然而, HU 等报道球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料具有较小的电化学阻抗, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为导体可加速 Fe 释放的电子向污染物传递<sup>[13,16]</sup>。因此, 机械球磨也可能强化 Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的界面接触, 加速 Fe 释放的电子向 Cr(IV) 传递, 从而促进 Cr(IV) 的还原 (式 (4) 和式 (5))。



本研究探索了 Fe(II) 和 Fe(III) 在 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 Cr(VI) 还原过程中的生成情况。实验条件:

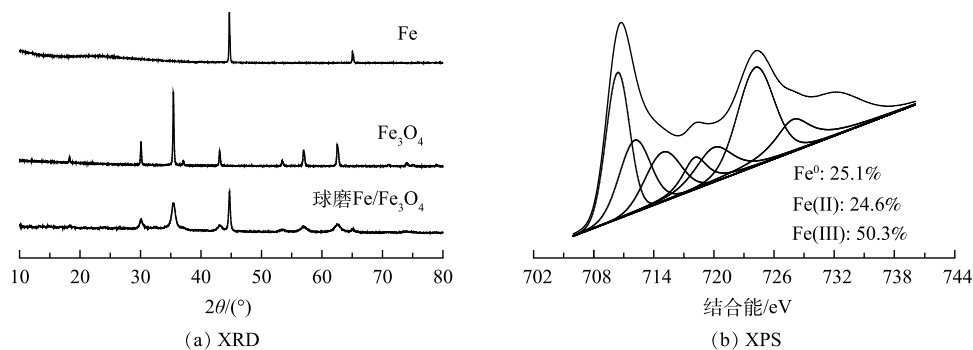


图 2 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的 XRD 和 XPS 表征图

Fig. 2 XRD patterns and XPS spectra of the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量为 2.0 g·L<sup>-1</sup>, 空气氛围下球磨时间为 60 min, Cr(VI) 质量浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 3.0。实验表明球磨还原 Cr(VI) 过程中, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 Fe(II) 和 Fe(III) 的生成量较高, 分别稳定在 8.2 mg·L<sup>-1</sup> 和 1.5 mg·L<sup>-1</sup> (图 3)。如图 4(b) 所示, 采用球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原 Cr(VI) 时, 反应液 pH 大幅上升。这是由于 H<sup>+</sup> 参与了 Cr(VI) 还原反应 (式 (3))。上述结果说明, 机械球磨促进了 Fe(II) 生成, 随后与 Cr(VI) 反应后转化为 Fe(III)。

SHAO 等<sup>[24]</sup> 报道表明邻菲罗啉可以快速淬灭 Fe(II), 阻断 Fe(II) 与 Cr(VI) 之间的氧化还原反应。因此, 本研究通过加入过量邻菲罗啉作为 Fe(II) 的淬灭剂, 分析 Fe(II) 在球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原 Cr(VI) 过程中的作用。结果表明 (图 4(a)), 加入邻菲罗啉后, Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的还原性能有所下降。经过 120 min 反应后, 未球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的去除率由 26.1% 降至 6.8%, 而球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的去除率由

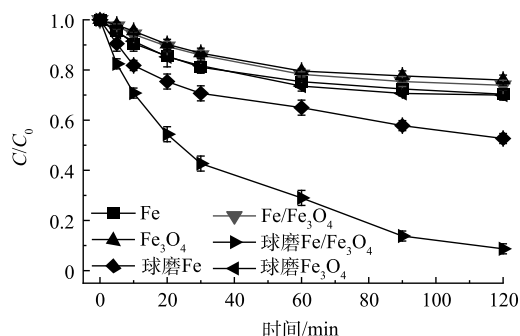


图 1 Fe、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的 Cr(VI) 还原性能对比图

Fig. 1 Comparison of the performance of Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials on Cr(VI) reduction

91.3% 降至 41.8%。该结果表明, Fe(II) 在 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原 Cr(VI) 过程中具有重要作用, 而机械球磨可强化 Fe(II) 的生成。值得注意的是, 当 Fe(II) 被淬灭后, 与未球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料相比, 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的去除率仍然较高, 反应液 pH 上升幅度仍然较大, 这说明机械球磨除了强化 Fe(II) 的生成之外, 还强化了 Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 界面的电子传递。Fe 释放出电子, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为导体将电子传递给 Cr(VI), 从而加速了 Cr(VI) 还原(式(4)和式(5))。

### 2.3 影响因素

本研究探索了球磨氛围和球磨时间对

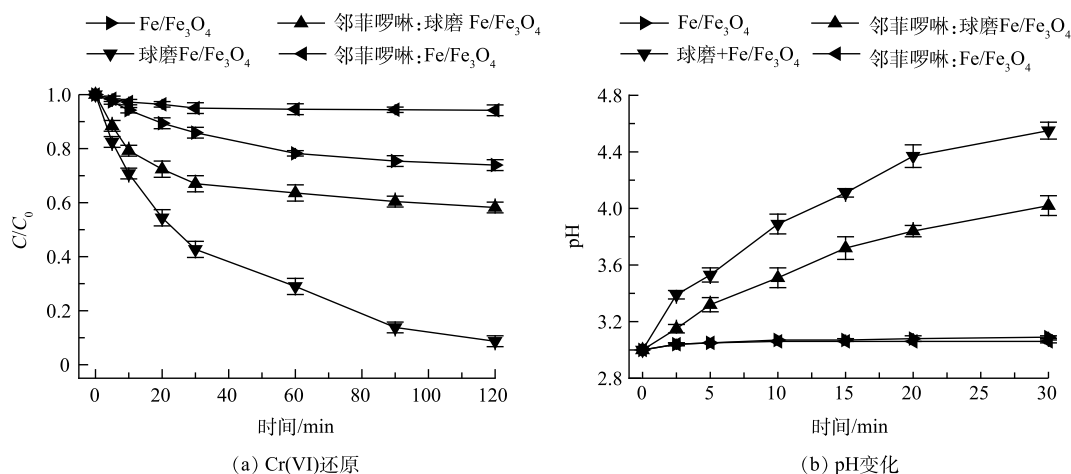


图 4 Fe(II) 淬灭前后的 Cr(VI) 还原及 pH 变化

Fig. 4 Reduction of Cr(VI) before and after quenching of Fe(II), and the corresponding variation of pH

Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料还原性能可能产生的影响。图 5(a) 反映了球磨氛围的影响, 实验条件: 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量为 2.0 g·L<sup>-1</sup>, 球磨时间为 60 min, Cr(VI) 质量浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 3.0。球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在不同球磨氛围下的还原性能依次为氮气>空气>氧气, 反应 120 min 后, Cr(VI) 去除率分别为 100%、91.3% 和 76.9%。如前文所述, 可以通过 2 条途径生成 Fe(II): 一是 Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面反应生成 Fe(II); 二是 Fe 与 O<sub>2</sub> 反应生成 Fe(II)。其中, Fe 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的反应是 Fe(II) 生成的主要途径<sup>[16]</sup>。在富氧条件下进行球磨时, 过量的氧气会将生成的 Fe(II) 进一步氧化为 Fe(III), 从而降低球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的还原性能<sup>[21,25]</sup>。

图 5(b) 反映了球磨时间 Cr(VI) 还原性能的影响。实验条件: 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量为 2.0 g·L<sup>-1</sup>, 球磨氛围为空气, Cr(VI) 质量浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 3.0。球磨时间增加, 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原效果呈现先增强后减弱趋势。当球磨时间由 10 min 增加至 30、60、120 min 后, 经过 120 min 反应, Cr(VI) 去除率分别为 88.2%、97.9%、91.3%、82.4%。说明过长时间的球磨会导致 Fe 和 Fe(II) 的过度氧化, 不利于球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 的有效还原<sup>[16]</sup>。综上所述, 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的最佳球磨条件为: 氮气氛围、球磨 30 min。

本研究探索了投加量和初始 pH 对球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Cr(VI) 还原性能可能产生的影响。图 6(a) 为 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 球磨材料投加量的影响, 实验条件: 空气氛围下球磨时间为 60 min, Cr(VI) 质量浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 依然设置为 3.0。Cr(VI) 的还原性能随着球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料投加量的增大而不断升高。当投加量为 0.5、1.0、2.0、3.0 g 时, 经过 120 min 反应, Cr(VI) 去除分别为 44.9%、70.4%、91.3%、100%。球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量的增加提供了更多的 Fe 和 Fe(II), 从而可促进对 Cr(VI) 的还原。

图 6(b) 为初始 pH 对 Cr(VI) 还原性能的影响。实验条件: 球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量为 2.0 g·L<sup>-1</sup>, 空气氛围下球磨时间为 60 min, Cr(VI) 质量浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>。球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原性能随着初始 pH 的增加而不

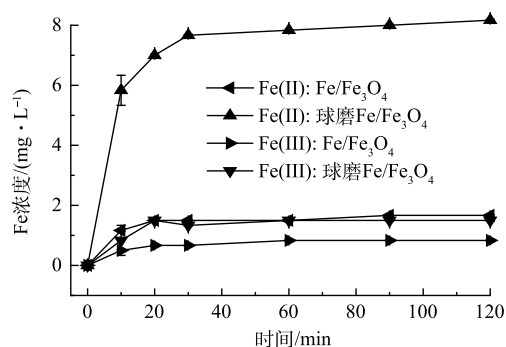
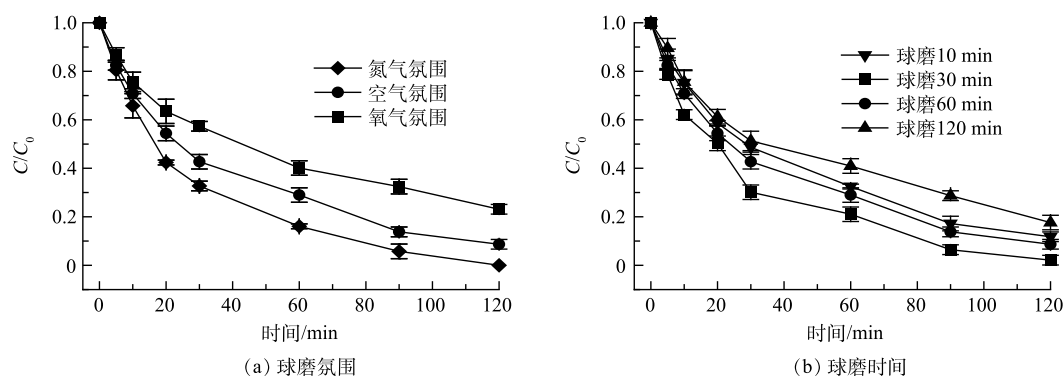
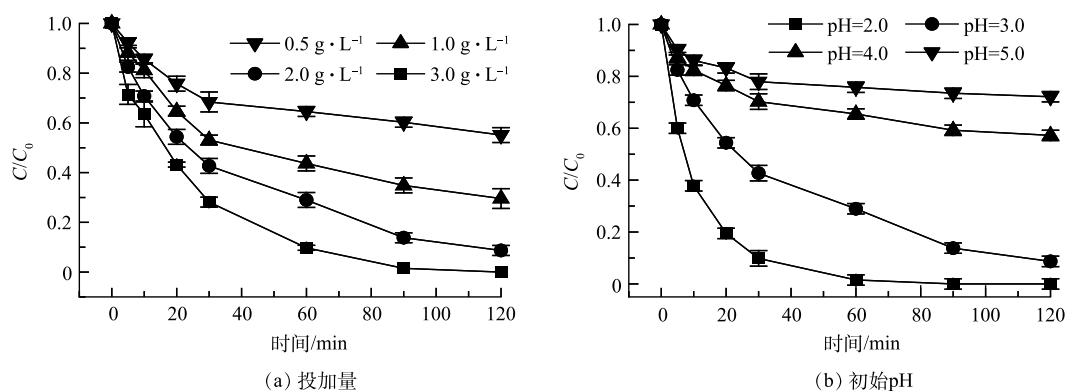


图 3 Cr(VI) 还原过程中 Fe(II) 和 Fe(III) 的生成

Fig. 3 Production of Fe(II) and Fe(III) during the reduction of Cr(VI)

图5 球磨条件对球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料还原能力的影响Fig. 5 Effects of milling conditions on the reduction performance of the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>图6 反应条件对球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料还原性能的影响Fig. 6 Effects of reaction conditions on the reduction performance of the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

断降低。当初始 pH 为 2.0、3.0、4.0 和 5.0 时，经过 120 min 反应，Cr(VI) 去除率分别为 100%、91.3%、42.7% 和 27.8%。pH 会影响溶液中铬的存在形态：当 pH 在 2~4 时，铬主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 存在；当 pH 在 4~6 时，铬主要以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 存在<sup>[26]</sup>。一方面，根据能斯特方程，在酸性条件下，Cr(VI) 与 Fe、Fe(II) 的反应具有较高的氧化还原电位和反应驱动力 ( $\Delta E$ ) (式 (4) 和式 (5))；另一方面，高 pH 会降低反应液中 Fe(II) 质量浓度，从而不利于 Cr(VI) 的还原。

### 3 结论

- 1) 机械球磨可以有效强化 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Cr(VI) 还原性能。反应 120 min 后，Cr(VI) 去除率从 26.1% 提高至 91.3%。
- 2) Fe(II) 可显著促进 Cr(VI) 还原。机械球磨可强化 Fe(II) 生成，促进 Fe 电子传递。
- 3) Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 最佳球磨条件如下：氮气氛围，球磨 30 min。过量氧气和过长球磨时间会削弱球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Cr(VI) 还原性能。
- 4) Cr(VI) 去除效果与球磨 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 投加量呈正相关性，而与初始 pH 呈负相关性。

### 参考文献

- [1] 万仲豪, 李孟, 张倩. 间苯胺改性磁性壳聚糖对六价铬的还原-吸附协同作用机制研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(8): 3118-3126.
- [2] 张力, 赵勇胜. 六价铬污染模拟含水层的注入型黄原胶凝胶阻截屏障试验研究[J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(2): 171-177.
- [3] 张进德, 田磊, 裴圣良. 矿山水土污染与防治对策研究[J]. 水文地质工程地质, 2021, 48(2): 157-163.
- [4] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25: 8-9.
- [5] LIU Z G, ZHANG F S, WU J Z. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, 89(2): 510-514.
- [6] 陈园园, 井琦, 任仲宇. 改性硅藻土负载纳米零价铁去除六价铬[J]. 应用化工, 2020, 49(3): 541-544.
- [7] MALLICK S, DASH S S, PARIDA K M. Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub> leaching[J].

- Journal of Colloid Interface Science*, 2006, 297(2): 419-425.
- [8] COELHO F D S, ARDISSON J D, MOURA F C, et al. Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants[J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 90-96.
- [9] 平松, 杨茸茸, 吴雷, 等. 改性多孔炭末吸附处理模拟含铬废水[J]. *环境工程*, 2023, 41(2): 7-15.
- [10] LI J X, ZHANG X Y, SUN Y K, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13533-13544.
- [11] WEI K, LI H, GU H, et al. Strained zero-valent iron for highly efficient heavy metal removal[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(26): 2200498.
- [12] RITTER M, WEISS W. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (III) surface structure determined by LEED crystallography[J]. *Surface Science*, 1999, 432: 81-94.
- [13] HU J, CHEN H, DONG H Y, et al. Transformation of iopamidol and atrazine by peroxymonosulfate under catalysis of a composite iron corrosion product (Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Electron transfer, active species and reaction pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123553.
- [14] HU J, HUANG Z Y, YU J M, Highly-effective mechanochemical destruction of hexachloroethane and hexachlorobenzene with Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mixture as a novel additive. *Science of the Total Environment*. 2019, 659: 578-586.
- [15] 张震, 陈飞勇, 刘汝鹏, 等. 基于响应曲面法优化的臭氧/过硫酸盐/四氧化三铁工艺对结晶紫的降解[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(7): 2192-2204.
- [16] HU J, QIU Y F, GU B, et al. Enhancement mechanism of magnetite on the ball-milling destruction of perfluoro- octane sulfonate by iron [J]. *Environmental Pollution*, 2023: 121014.
- [17] ZHANG W, WANG H Z, HUANG J, et al. Acceleration and mechanistic studies of the mechanochemical dechlorination of HCB with iron powder and quartz sand[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239: 185-191.
- [18] DENG S S, KANG S G, FENG N N, et al. Mechanochemical mechanism of rapid dechlorination of hexachloro -benzene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 116-127.
- [19] 王文豪. 零价金属及其复合物去除废水中 Cr(VI) 的效能与机理[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [20] 张文秋, 史晓国, 刘伟鑫. 湿式球磨法机械化学合成 FeS<sub>2</sub> 工艺[J]. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(3): 502-508.
- [21] 胡俊, 章献钊, 姚蕾, 等. 活性炭共球磨强化铁/四氧化三铁的六价铬还原性能[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(10): 116-122.
- [22] AMBIKA S, DEVASENA M., NAMBI I M, Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 84-855.
- [23] GU Y, WANG B, HE F, Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12653-12662.
- [24] SHAO Q Q, XU C H, WANG Y H, et al. Dynamic interactions between sulfidated zerovalent iron and dissolved oxygen: Mechanistic insights for enhanced chromate removal[J]. *Water Research*, 2018, 135: 322-330.
- [25] WANG W H, HU B B, WANG C, et al. Cr(VI) removal by micron-scale iron-carbon composite induced by ball milling: The role of activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 122633.
- [26] GAN C, LIU Y G, TAN X F, et al. Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44): 35107-35115.

(责任编辑: 曲娜)

## Performance enhancement of Cr(VI) reduction for Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by mechanical milling

GAO Fengru<sup>1</sup>, GUO Hongmei<sup>1</sup>, HU Jun<sup>2\*</sup>, QIU Yifan<sup>2</sup>

1. Shandong Vocational Animal Science and Veterinary College, Weifang 261061, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

\*Corresponding author, E-mail: [hujun1988@zjut.edu.cn](mailto:hujun1988@zjut.edu.cn)

**Abstract** Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an additive for mechanical milling can efficiently degrade halogenated pollutants, but the reutilization of additive tailing is a problem. The Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tailing has a good performance on Cr(VI) reduction. In this study, the Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> material with high performance of Cr(VI) reduction was prepared by mechanical milling simulation based on the dual consideration of tailing reutilization and material development. The results show that mechanical milling enhanced the reduction performance of Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and the removal ratio of Cr(VI) increased from 26.1% to 91.3%. The enhancement of mechanical milling was primarily through the promotion of Fe(II) generation and transfer of Fe-released electrons. When the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was used for Cr(VI) reduction, the high formation of Fe(II) implies that the mechanical milling promoted its yield, and the high generation of Fe(III) and rise of pH indicate the conversion of Fe(II) to Fe(III). After the quenching of Fe(II) by phenanthroline, the removal ratio of Cr(VI) by the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decreased to 41.8%, indicating that Fe(II) played a major role in Cr(VI) reduction, and the mechanical milling enhanced the transfer of electrons released from Fe. Excessive oxygen and milling time weakened the reduction performance of the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and the optimum conditions were nitrogen atmosphere and a milling time of 30 min. The removal ratio of Cr(VI) was positively correlated with the dosage of the milled Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> material, while was negatively correlated with the initial pH.

**Keywords** Fe; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; mechanical milling; Cr(VI); reduction enhancement