

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2021.0165

王茜茜,孙路静,赵子旺,等.2021.纳米零价铁颗粒去除As(III)和As(V)的动力学过程及性能研究[J].环境科学学报,41(11):4519-4527

Wang Q Q, Sun L J, Zhao Z W, et al. 2021. Investigation of kinetic processes and performance of As(III) and As(V) removal by nano-zero-valent iron particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 41(11): 4519-4527

# 纳米零价铁颗粒去除As(III)和As(V)的动力学过程及性能研究

王茜茜<sup>1,2</sup>, 孙路静<sup>2,3</sup>, 赵子旺<sup>2,4</sup>, 孟颖<sup>2</sup>, 王亚华<sup>2,4</sup>, 张鉴达<sup>1,\*</sup>, 栾富波<sup>2,4,\*</sup>

1. 河北师范大学资源与环境科学学院, 河北省环境变化遥感识别技术创新中心, 河北省环境演变与生态建设省级重点实验室, 石家庄 050024
2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085
3. 中机第一设计研究院有限公司, 合肥 230601
4. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 本研究系统分析了不同初始砷浓度和不同 nZVI 投加量等条件下, nZVI 去除 As(III) 和 As(V) 的动力学过程和除砷性能。结果表明, nZVI 可快速有效地去除 As(III) 和 As(V), 除砷过程均符合准二级动力学模型, 且 As(III) 的去除速率明显快于 As(V)。在砷浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, As(III) 去除速率常数达最大值  $0.30 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 为 As(V) 去除速率 ( $0.034 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 的 8.8 倍。Weber-Morris 粒子内扩散模型拟合结果表明, nZVI 除砷速率是由外扩散和颗粒内扩散共同控制的。分析反应平衡时砷浓度测定结果, 发现不同砷浓度条件下 nZVI 对 As(III) 的去除量为 As(V) 的 1.5~2.6 倍, nZVI 对砷的去除量随初始砷浓度增加而降低, 随 nZVI 投加量增加而增加。砷浓度为  $50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, As(III) 和 As(V) 去除量达到最高, 分别为  $152.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $62.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均高于传统(羟基)氧化铁对 As(III) 和 As(V) 的去除量。因此, nZVI 可高效去除水中 As(III) 和 As(V), 且用于修复以 As(III) 污染为主的地下水更具有优势。

**关键词:** 纳米零价铁(nZVI); As(III)和As(V); 动力学过程; 除砷能力

文章编号: 0253-2468(2021)11-4519-09 中图分类号: X703 文献标识码: A

## Investigation of kinetic processes and performance of As(III) and As(V) removal by nano-zero-valent iron particles

WANG Qianqian<sup>1,2</sup>, SUN Lujing<sup>2,3</sup>, ZHAO Ziwan<sup>2,4</sup>, MENG Ying<sup>2</sup>, WANG Yahua<sup>2,4</sup>, ZHANG Jianda<sup>1,\*</sup>, LUAN Fubo<sup>2,4,\*</sup>

1. Hebei Technology Innovation Center for Remote Sensing Identification of Environmental Change, Hebei Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, College of Resources and Environmental Science of Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
3. First Design and Research Institute MI China Co., Ltd., Hefei 230601
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

**Abstract:** To analyze the kinetics and evaluate the performance of As(III) and As(V) removal by nano-zero-valent iron (nZVI), a batch experiment was conducted with different initial concentrations of arsenic (As) and nZVI dosages. The results showed that both As(III) and As(V) were rapidly and effectively removed by nZVI, and the removal processes were in accordance with the pseudo-secondary kinetic model. The removal rate of As(III) by nZVI was significantly higher than that of As(V), and achieved the maximum of  $0.30 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  at the As concentration of  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 8.8 times higher than the removal rate of As(V) ( $0.034 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Based on the curve fitting by Weber-Morris intraparticle diffusion model, the removal rate of As by nZVI was controlled by both external and intraparticle diffusion. Additionally, it was also observed that the removal capacity of As(III) was 1.5~2.6 times higher than that of As(V) with different initial As concentrations, whereas the removal of As decreased with the increase of initial arsenic concentration and increased with the increased nZVI dosage. The maximum removal capacities of As(III) and As(V) by nZVI were  $152.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $62.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

收稿日期: 2021-03-09 修回日期: 2021-04-14 录用日期: 2021-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(No.41977280, U1904205, 51808541); 中国-斯里兰卡水技术研究与示范联合中心资助项目(中国科学院中国-斯里兰卡联合科教中心)

作者简介: 王茜茜(1995—),女, E-mail: wqianqian1995@163.com; \* 责任作者, E-mail: fluan@rcees.ac.cn; zjdrf@163.com

at the initial As concentration of  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively, which was much higher than that of by (hydroxy) iron oxide. Accordingly, nZVI can be an alternative for the remediation of As contaminated groundwater, especially for coping with the As(III) dominated groundwater pollution.

**Keywords:** nano-zero-valent iron (nZVI); As(III) and As(V); dynamic analysis; removal capacity

## 1 引言( Introduction)

砷(As)是一种高毒性类金属,具有很强的致畸、致癌、致突变作用,被国际癌症研究机构列为一类致癌物.近年来,关于砷污染事件的报道显著增加,全球近108个国家存在地下水砷污染的问题(浓度超过世界卫生组织建议的最高允许限度  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Shaji *et al.*, 2021).其中,在日本、美国、俄罗斯、巴西、阿根廷等国家和地区,地下水中砷浓度最高可达几十甚至几百  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Shaji *et al.*, 2021).全球约有9400万至2.2亿人口可能受到高砷地下水威胁(Podgorski *et al.*, 2020).因此,含砷地下水的高效治理修复一直是世界各国关注的焦点.

地下水中砷主要以无机砷(砷酸盐和亚砷酸盐)形态存在,且As(III)较As(V)具有更强的毒性和迁移性.受自然地理环境和地质条件的影响,在还原型含水层中砷主要以不带电荷的  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  形式存在,如三角洲冲积层和湖泊冲积层地区,As(III)为该地区砷污染物的主要存在价态(Shankar *et al.*, 2014);在氧化型含水层中砷主要以含氧阴离子  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$  形式存在,如干旱、半干旱或排水条件差的地区,As(V)为该地区砷污染物的主要存在价态(Amini *et al.*, 2008).因此,根据实际条件和需要,选择合适的除砷材料及用量,是确保经济、高效除砷的关键因素.

地下水砷污染去除技术主要包括混凝沉淀法、膜分离法、吸附法等.混凝沉淀法是指通过投加铝盐和铁盐的方式去除地下水中的砷,但对As(III)的去除效果较差(王琪, 2011).超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)是最常用的膜分离方法,该方法除砷效果好,但存在运行成本高、管理复杂、反洗废液处理难度大等问题.吸附法主要依靠铝基、铁基、锰基、碳基等吸附材料除砷,具有高效、便捷且成本低等优点,因而受到广泛关注.其中,纳米零价铁(nZVI)具有粒径小、比表面积大、反应活性高、环境友好等特点,展现出了良好的除砷能力(阚连宝等, 2019).nZVI除砷主要以吸附去除为主,并伴随氧化、还原和共沉淀等作用(孙路静等, 2021).目前研究多集中在通过负载、改性及通入氧气等措施对纳米零价铁除砷性能的改进和提升等方面(Guan

*et al.*, 2015; 李绍贞等, 2018),针对nZVI去除As(III)和As(V)动力学过程分析及性能评价的研究较少.利用动力学模型对除砷过程进行拟合,有助于提高对除砷反应过程的控制,增进对除砷机理的理解,也可利用模型对目标污染物的去除速率进行预测.同时,分析nZVI去除As(III)和As(V)的效果,并与传统(羟基)氧化物除砷能力进行比较,考察nZVI的除砷能力,并将nZVI除砷速率和除砷性能相结合,对nZVI应用于实际污染场地修复工艺的运行及参数设计等方面有着重要参考意义.

因此,本研究中设定不同的As(III)和As(V)初始浓度及不同nZVI投加量等条件,通过测定反应过程中As(III)和As(V)的浓度变化,结合动力学模型拟合,对nZVI除砷动力学过程及机理分析进行考察.同时,通过分析反应平衡时nZVI对砷的去除率,并与传统(羟基)氧化铁除砷能力进行比较,全面评价nZVI的除砷性能.通过对As(III)和As(V)去除性能的比较,结合pH变化,分析nZVI对不同价态砷去除效果差异,以期能为nZVI应用于砷污染地下水修复技术提供数据支撑.

## 2 材料与方法( Materials and methods)

### 2.1 实验材料及 nZVI 制备

本研究中实验材料主要包括:亚砷酸钠、砷酸钠、硫酸亚铁、硼氢化钠、菲罗嗉、氯化钠、氢氧化钠、无水乙醇和盐酸羟胺等,所用试剂均为分析纯或优级纯.亚砷酸根、砷酸根溶液标准物质购于中国计量科学研究院.实验用水为超纯水( $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

采用液相还原法制备nZVI(Sun *et al.*, 2006),具体制备方法如下:在氮气( $\text{N}_2$ ,纯度>99.9%)保护下,将  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硼氢化钠溶液滴加到  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫酸亚铁溶液中,反应过程中持续进行机械搅拌.制得的nZVI经脱氧水、脱氧无水乙醇洗涤后,保存在无水乙醇溶液中备用.

### 2.2 nZVI 除砷实验

nZVI除砷实验均在避光、厌氧、室温( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )条件下进行,以  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 作为背景电解质.模拟配制不同浓度砷溶液,并调节pH为  $7.2\pm 0.1$ .考察初始砷浓度、nZVI投加量、反应时间对去除效果的

影响,并对 nZVI 去除不同浓度 As(III) 和 As(V) 效果进行比较.不同初始 As(III) 和 As(V) 浓度对去除效果的影响实验中,nZVI 投加量为  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,As(III) 和 As(V) 初始浓度分别为 5、10、20、30、40 和  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .nZVI 投加量对 As(III) 和 As(V) 去除效果的影响实验中,As(III) 和 As(V) 的初始浓度均为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,nZVI 投加量为  $0.2 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .按照一定时间间隔进行取样,测定溶液中 As(III) 和 As(V) 的浓度,反应结束时测定溶液 pH.

### 2.3 样品分析与表征方法

**2.3.1 砷浓度测定** 样品经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后采用高效液相色谱(HPLC,LC-20A,岛津,日本)原子荧光光谱(AFS,AFS-2202E,海光,中国)联用测定溶液中砷的价态和浓度.该方法 As(III) 的检出限为  $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,As(V) 的检出限为  $1.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**2.3.2 分析方法** nZVI 去除 As(III) 和 As(V) 的动力学过程,采用准一级动力学模型(式(1))、准二级动力学模型(式(2))、粒子内扩散模型(式(3))进行拟合分析,其中,粒子内扩散模型将去除过程分为外扩散、内扩散和反应平衡 3 个阶段.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_1 - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (2)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中  $q_t$  和  $q_e$  分别为  $t$  时刻和反应平衡时的去除量

( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $t$  为反应时间( $\text{min}$ );  $q_1$  和  $q_2$  分别为根据准一级和准二级动力学模型计算所得到的去除量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_1$  为准一级模型的除砷速率常数( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  为准二级模型的除砷速率常数( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $k_{id}$  为颗粒扩散速率常数( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ );  $C$  为涉及到与边界层厚度有关的常数( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**2.3.3 表征方法** nZVI 制备完成后,通过离心和真空冷冻干燥得到固体样品,采用 X 射线衍射(XRD, X/Pert PRO MPD, 帕纳科,荷兰)对样品进行分析,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,步长为  $0.026^\circ$ .采用扫描电镜(SEM, Gemini 300, 蔡司,德国)对样品形貌进行扫描,其分辨率为  $0.7 \text{ nm}$ ,加速电压为  $15 \text{ kV}$ ,束流范围为  $3 \text{ pA} \sim 20 \text{ nA}$ ,束流稳定性为  $0.2\% \cdot \text{h}^{-1}$ .

## 3 结果与讨论(Results and discussion)

### 3.1 nZVI 基本性质

通过 XRD 和 SEM 对实验室制备的 nZVI 晶相和形貌进行表征,结果如图 1 所示.图 1a 显示了 nZVI 的晶相构成,从图谱中可以看出,在衍射角  $2\theta$  为  $44.67^\circ$  处出现明显衍射峰,为  $\text{Fe}^0(110)$  晶面,表明 nZVI 主要由单质铁组成.图 1b 显示 nZVI 单个颗粒呈球状,整体结构呈现链条状且团聚.nZVI 粒径主要分布在  $50 \sim 100 \text{ nm}$ ,符合 nZVI 的基本特征(Ling *et al.*, 2015).

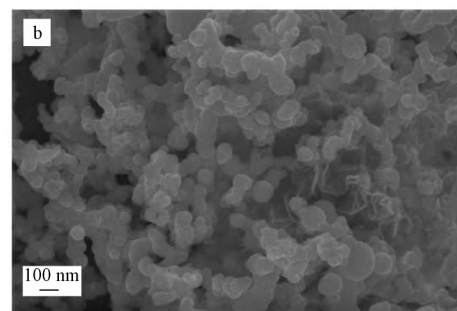
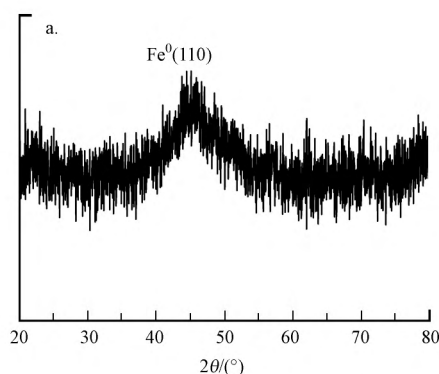


图 1 新制备 nZVI 的 XRD(a) 及 SEM(b) 表征图谱

Fig.1 XRD pattern(a) and SEM images(b) of freshly prepared nZVI

### 3.2 nZVI 除砷的动力学过程

#### 3.2.1 nZVI 去除 As(III) 的动力学过程分析

nZVI 去除 As(III) 的动力学过程及拟合曲线如图 2 所示.由图 2a 可知,As(III) 初始去除速率较快,在反应初始 15 min 内,As(III) 浓度迅速降低,之后

As(III) 浓度变化逐渐趋于平稳.分别采用准一级和准二级动力学模型对 nZVI 去除 As(III) 的过程进行拟合,拟合曲线如图 2b 和 2c 所示,拟合得到的动力学模型参数列于表 1.

准一级动力学模型拟合结果(表 1) 显示,初始

浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的实验组  $R^2 > 0.90$ , 其余浓度条件下线性可决系数很低 ( $R^2 = 0.53 \sim 0.81$ ), 且模型计算的饱和吸附量值与实际实验结果相差较大, 说明该模型不适合用于对 nZVI 去除 As(III) 过程的描述.

准二级动力学模型拟合结果中  $R^2$  均大于 0.99, 且模型计算的去除量数值与实验数据接近, 说明

nZVI 去除 As(III) 过程更符合准二级动力学模型, 同时也说明该去除过程中起主导作用的是化学吸附作用. 随着 As(III) 初始浓度从  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 分子间的竞争吸附增强, 导致 nZVI 去除 As(III) 的速率常数  $k_2$  由  $0.30 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  降至  $0.001 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .

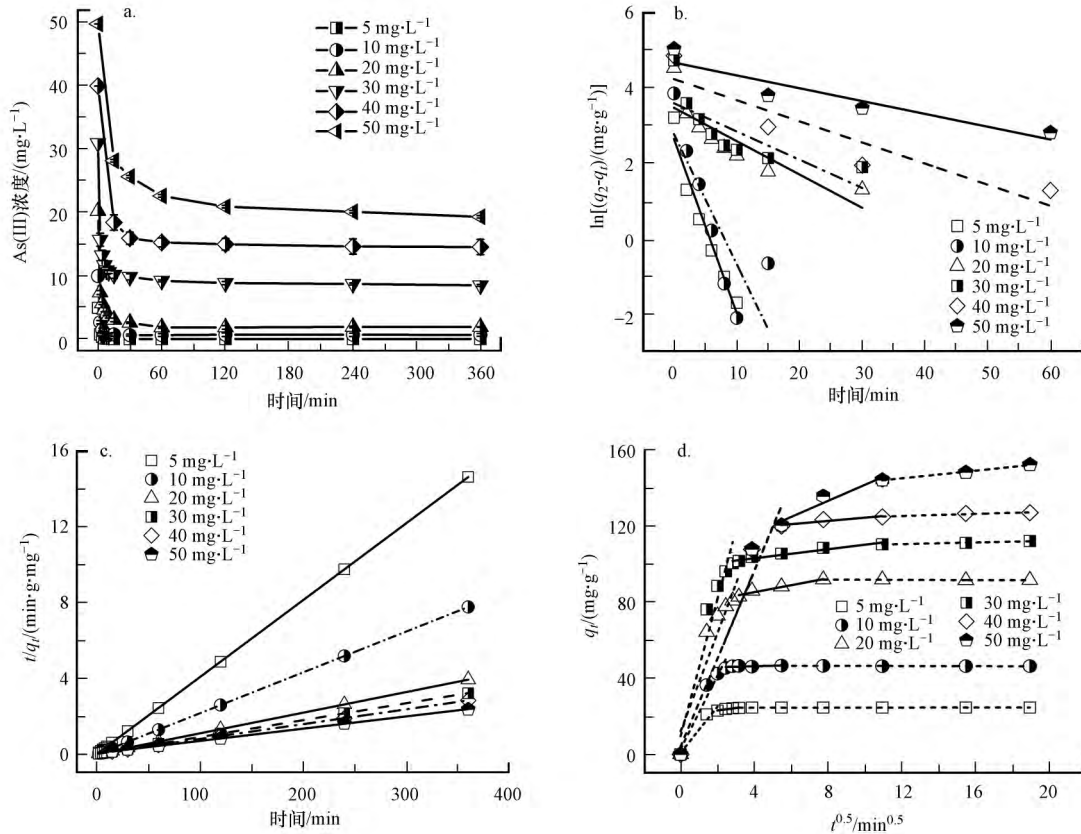


图 2 nZVI 去除 As(III) 的动力学过程及模型拟合曲线 (a. As(III) 浓度随时间变化, b. 准一级动力学模型, c. 准二级动力学模型, d. Weber-Morris 粒子内扩散模型)

Fig.2 Kinetic processes and model fitting curves for As(III) removal by nZVI (a. Variation of As(III) concentration with time, b. pseudo-first-order kinetics model, c. pseudo-second-order kinetics model, d. Weber-Morris internal diffusion model)

表 1 nZVI 去除 As(III) 的动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic model for As(III) removal by nZVI

As(III) 浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$q_e$ / ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$R^2$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
5	24.64	0.94	0.46	13.93	1.00	0.300	24.65
10	46.65	0.64	0.34	15.87	1.00	0.180	46.40
20	91.79	0.68	0.09	31.94	1.00	0.010	91.83
30	112.08	0.53	0.08	35.99	0.99	0.010	112.11
40	126.91	0.77	0.06	68.28	1.00	0.003	127.71
50	152.14	0.81	0.03	105.75	0.99	0.001	154.80

nZVI 去除污染物的速率控制步骤可利用 Weber-Morris(韦伯-莫里斯) 粒子内扩散模型进行研

究(Weber *et al.*, 1963). Fan 等(2019) 利用 Weber-Morris 模型分析了 nZVI 对 Cr(VI) 的去除过程并确

定速率控制步骤,去除过程可分为外扩散、内扩散和反应平衡 3 个动态阶段.nZVI 除砷过程与之类似 (Neramittagapong *et al.*, 2017),不同阶段的模型拟合结果如图 2d 和表 2 所示.

由表 2 可知 nZVI 去除As(III)过程中 3 个动态阶段的扩散速率逐渐减小( $k_{id,1} > k_{id,2} > k_{id,3}$ ).其中,外扩散阶段速率常数最大(12.105~36.041  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ ),该阶段传质阻力小,As(III)吸附在 nZVI 表面,由(羟基)氧化铁层提供潜在的吸附位点;内扩散阶段

则已基本完成表面吸附,As(III)开始扩散至 nZVI 内部并吸附在内表面,As(III)浓度降低造成传质阻力增大,扩散速率会随之降低;最后是反应平衡阶段,此时  $k_{id,3}$  接近于 0,吸附量随时间不再变化.图 2d 显示 nZVI 去除As(III)过程为多线性相关关系,且所有拟合直线的截距  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  均不为 0,说明内扩散不是控制 nZVI 去除As(III)过程的唯一步骤,吸附速率应是由外扩散和颗粒内扩散共同控制的.

表 2 nZVI 去除As(III)的 Weber-Morris 粒子内扩散模型参数

Table 2 Parameters of Weber-Morris internal diffusion model for As(III) removal by nZVI

As(III) 浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	外扩散			内扩散			吸附平衡	
	$k_{id,1}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ )	$C_1/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{id,2}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ )	$C_2/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{id,3}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$ )	$C_3/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
5	12.11	0.88	0.91	1.27	20.58	0.88	0.005	24.56
10	19.22	2.89	0.92	0.24	45.29	0.80	-0.02	46.66
20	25.78	12.14	0.85	1.83	77.89	0.94	-0.03	92.06
30	36.04	9.58	0.90	1.19	98.23	0.92	0.22	107.80
40	22.99	4.21	0.92	0.85	115.81	0.79	0.27	121.93
50	23.07	4.20	0.93	4.21	99.42	0.87	0.99	133.02

### 3.2.2 nZVI 去除As(V)的动力学过程分析 nZVI 去除As(V)的动力学过程及拟合曲线如图 3 所示.

由图 3a 可知,As(V)浓度随时间变化规律与As(III)相似,即初始阶段内浓度迅速下降,之后浓

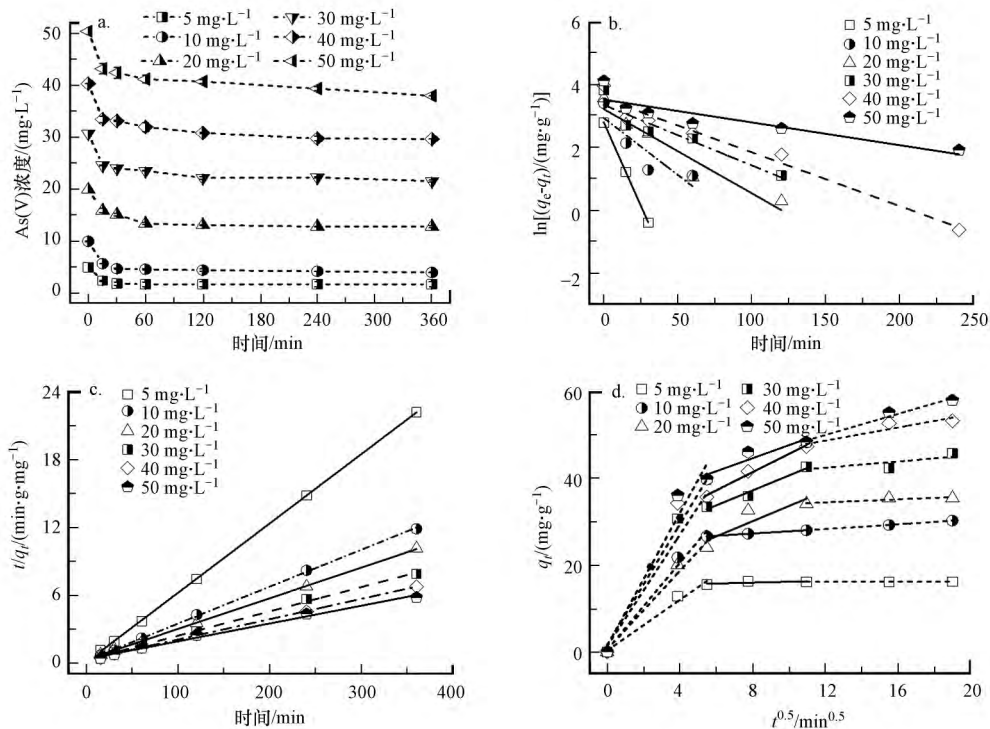


图 3 nZVI 去除As(V)的动力学过程及模型拟合曲线 (a. As(V) 浓度随时间变化, b. 准一级动力学模型, c. 准二级动力学模型, d. Weber-Morris 粒子内扩散模型)

Fig.3 Kinetic processes and model fitting curves for As(V) removal by nZVI (a. Variation of As(V) concentration with time, b. pseudo-first-order kinetics model, c. pseudo-second-order kinetics model, d. Weber-Morris internal diffusion model)

度变化趋于平稳,但As(V)浓度降低速率相对较慢,60 min后As(V)浓度达到平衡. nZVI去除As(V)的准一级和准二级动力学模型拟合曲线如图3b和3c所示,动力学模型参数列于表3.初始浓度为5、40 mg·L<sup>-1</sup>的实验组准一级动力学模型拟合的R<sup>2</sup>>0.90,其余浓度实验组线性可决系数很低(R<sup>2</sup>=0.670~0.900),模型拟合得到的去除量与实验数据相差较大,说明该模型不适合描述nZVI去除不同初

始浓度As(V)的全过程.

准二级动力学模型能更好地描述nZVI去除As(V)过程,数据拟合结果中的R<sup>2</sup>均大于0.99,且拟合得到As(V)的去除量与实际实验结果基本一致,表明nZVI去除As(V)过程中起主导作用的是化学吸附作用.随着As(V)初始浓度从5 mg·L<sup>-1</sup>增至50 mg·L<sup>-1</sup>,其去除速率常数k<sub>2</sub>由0.034 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>降至0.001 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>.

表3 nZVI去除As(V)的动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of kinetic model for As(V) removal by nZVI

As(V) 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	q <sub>c</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> / /min <sup>-1</sup>	q <sub>1</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> / (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	q <sub>2</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )
5	16.24	1.00	0.11	16.44	1.00	0.034	16.31
10	30.30	0.67	0.04	18.92	0.99	0.005	30.58
20	35.48	0.90	0.03	25.03	0.99	0.002	36.85
30	45.76	0.85	0.02	34.90	0.99	0.002	46.51
40	53.26	0.96	0.02	35.08	0.99	0.001	55.56
50	62.02	0.74	0.01	33.99	0.99	0.001	63.57

Weber-Morris 粒子内扩散模型拟合曲线见图3d, nZVI去除As(V)过程也可分为外扩散、内扩散、反应平衡3个阶段.分析Weber-Morris粒子内扩散模型拟合参数(表4)可知,同一初始浓度条件下,As(V)体系的扩散速率变化规律与As(III)一致,其中外扩散

阶段速率常数最大(2.928~7.653 mg·g<sup>-1</sup>·min<sup>-0.5</sup>),但均小于As(III)各阶段扩散速率常数.图3d显示nZVI去除As(V)过程为多线性相关关系,且所有拟合直线的截距C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>均不为0,也表明吸附速率应是由外扩散和颗粒内扩散共同控制的.

表4 nZVI去除As(V)的Weber-Morris粒子内扩散模型参数

Table 4 Parameters of Weber-Morris internal diffusion model for As(V) removal by nZVI

As(V) 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	外扩散			内扩散			吸附平衡		
	k <sub>id,1</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0.5</sup> )	C <sub>1</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>id,2</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0.5</sup> )	C <sub>2</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>id,3</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0.5</sup> )	C <sub>3</sub> / (mg·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
5	2.93	0.34	0.97	0.11	15.14	0.69	0.003	16.15	0.86
10	5.01	0.54	0.97	0.28	25.01	0.99	0.250	25.29	1.00
20	4.54	0.57	0.96	1.75	16.14	0.57	0.170	32.41	0.62
30	6.44	1.31	0.91	1.72	23.46	0.95	0.360	38.22	0.68
40	6.96	1.67	0.87	2.09	24.68	0.98	0.760	36.64	0.74
50	7.65	1.47	0.92	1.50	32.65	0.75	1.220	35.46	0.95

### 3.3 nZVI除砷效果分析

**3.3.1 初始As(III)和As(V)浓度对去除效果的影响** 在nZVI-As(III)体系内(图4a),As(III)的初始浓度越高,其去除率越低.5 mg·L<sup>-1</sup>As(III)可被完全去除,10和20 mg·L<sup>-1</sup>As(III)的去除率达90%以上.当As(III)初始浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>时,去除率最低,仅为61.23%.在nZVI-As(V)体系内(图4b),As(V)去除效果与As(III)去除的变化规律相似,即

随初始浓度升高,去除率越低,60 min后反应达到平衡时,5 mg·L<sup>-1</sup>As(V)的去除率仅为64.94%,其它浓度条件下也均未完全去除.

通过比较nZVI对不同初始浓度As(III)和As(V)的去除率(图4a和4b)发现,在相同初始砷浓度下,As(III)去除率(61.23%~100%)均高于As(V)去除率(24.61%~64.94%).当砷浓度≥40 mg·L<sup>-1</sup>时,As(III)去除率约为As(V)去除率的2倍.

结果表明, nZVI 可有效地去除地下水中砷污染, 且砷浓度相同条件下, nZVI 对 As(III) 的去除率高于 As(V)。

**3.3.2 nZVI 投加量对除砷效果的影响** 不同 nZVI 投加量条件下, 溶液中 As(III) 和 As(V) 的去除率分别如图 4c 和 4d 所示。在 nZVI-As(III) 体系中(图 4c), nZVI 投加量越大, As(III) 去除率越高。当 nZVI 投加量从  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, As(III) 去除率由 61.23% 升至 98.02%, 这是由于投加的 nZVI 提供了更多的活性位点。当投加量大于  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 反应体系中 As(III) 在 30 min 内可完全去除。这是由于 nZVI 可提供有效活性位点多于吸附 As(III) 所需活性位点, As(III) 分子之间竞争吸附作用小, 反应很快达到平衡。因此, 在 nZVI 实际应用过程中可以

根据 As(III) 浓度控制投加量, 以达到有效去除 As(III) 的同时, 实现经济-效益平衡。

在 nZVI-As(V) 体系中(图 4d), 随着 nZVI 投加量增大, As(V) 去除率升高, 但均未被完全去除。当 nZVI 投加量从  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, As(V) 去除率由 24.61% 升至 79.88%, 主要由于 nZVI 投加量增大使得吸附活性位点增多, As(V) 去除率升高。

对比分析不同 nZVI 投加量条件下 As(III) 和 As(V) 的去除率(图 4c 和 4d) 发现, 当 nZVI 投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, As(III) 的去除率为 61.23%, As(V) 的去除率仅为 24.60%。当投加量增大至  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, As(III) 去除率接近 100%, 但 As(V) 去除率为 79.88%, 说明去除相同浓度 As(V), 需要投加更多的 nZVI 才能实现。

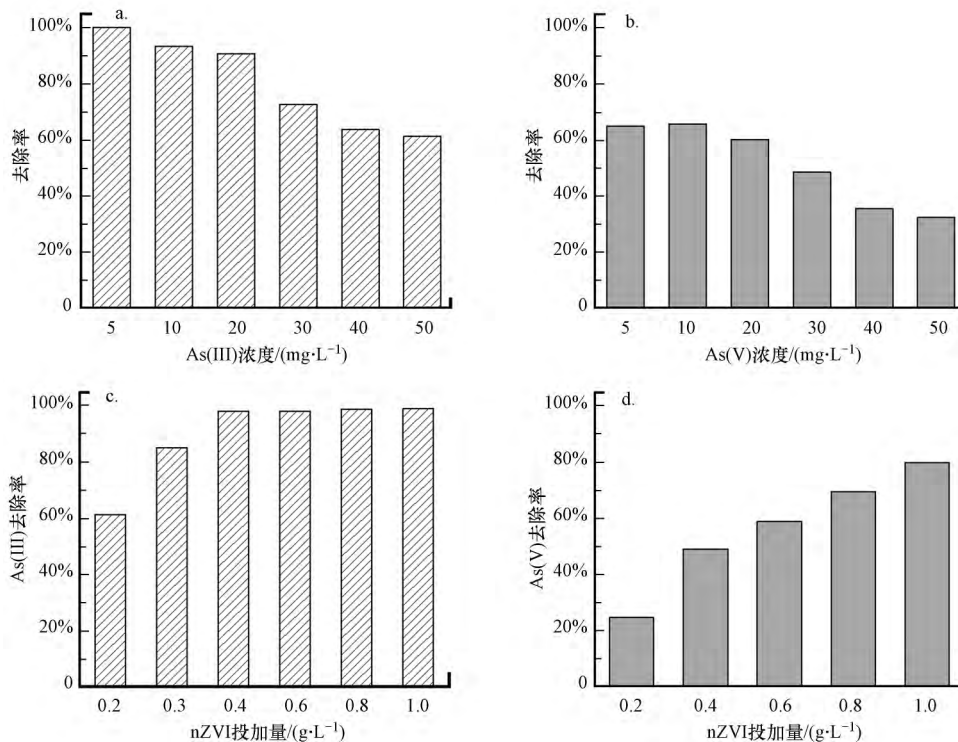


图 4 As(III)、As(V) 去除率随初始浓度(a、b)和 nZVI 投加量(c、d)的变化

Fig.4 Variation of As(III), As(V) removal rate with different initial concentrations(a, b) and different nZVI dosages(c, d)

### 3.4 nZVI 对 As(III) 和 As(V) 去除效果对比

通过对 nZVI 去除 As(III) 和 As(V) 动力学过程的分析, 发现 nZVI 除砷过程符合准二级动力学过程, 去除过程以吸附作用为主, 吸附速率受外扩散和颗粒内扩散共同控制。准二级动力学拟合参数结果表明(表 1 和表 3), 低浓度砷条件下, As(III) 去除速率常数高出 As(V) 一个数量级。当砷浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, As(III) 和 As(V) 的去除速率常数最大,

分别为  $0.30 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $0.034 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在砷浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, As(III) 去除速率常数可达 As(V) 的 36 倍。随着砷浓度进一步升高 ( $\geq 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), As(III) 去除速率常数仍为 As(V) 的 3~5 倍。此外, 反应达到平衡时, 分析不同砷浓度条件下 nZVI 对 As(III) 和 As(V) 的去除量, 发现 nZVI 对 As(III) 去除量为 As(V) 的 1.5~2.6 倍。nZVI 对砷的去除量随初始砷浓度增加而降低, 随 nZVI 投加量增

加而增加,砷浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,As(III) 和As(V) 去除量达到最高,分别为  $152.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $62.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 通过对比分析 nZVI 对不同价态砷的去除,相同浓度条件下, nZVI 对As(III) 去除速率更快,去除能力也更好.

这一差异可能与反应体系中 pH 变化有关.通过分析反应结束后 nZVI-As(III) 和 nZVI-As(V) 体系中溶液 pH 发现, nZVI-As 体系中 pH 变化主要与 nZVI 在水相中的自发腐蚀反应有关 ( $\text{Fe}^+2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}+\text{H}_2+2\text{OH}^-$ ). nZVI 自腐蚀反应过程中产生氢氧根离子导致 pH 迅速上升,稳定在  $7.9\sim 9.1$ ,其中, nZVI- $\text{H}_2\text{O}$  体系的 pH 随时间变化如图 5a 所示.厌氧环境条件下,除砷反应结束后, nZVI-As(III) 和

nZVI-As(V) 溶液 pH 分别稳定在  $8.6\sim 9.2$  和  $9.2\sim 9.7$  (图 5b). 而体系 pH 变化对砷的存在形态有较大影响,当 pH ( $7.0\sim 9.2$ )  $< 9.2$  时,As(III) 的主要形态为  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  (Brookins, 2012),而当 pH  $> 9.2$  时,As(V) 主要以  $\text{HAsO}_4^{2-}$  形态存在 (Jekel *et al.*, 2006). nZVI 等电点一般为 8.0 左右,当 pH  $> 8.0$  时 nZVI 表面电荷为负 (Wu *et al.*, 2017). 故As(V) 反应体系中带负电的  $\text{HAsO}_4^{2-}$  与 nZVI 之间具有一定的静电斥力,导致As(V) 难以吸附在 nZVI 氧化壳表面.而As(III) 反应体系中  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  不带电,在 nZVI 表面的吸附不受静电斥力的影响.因此, nZVI 去除As(III) 的效果好于As(V).

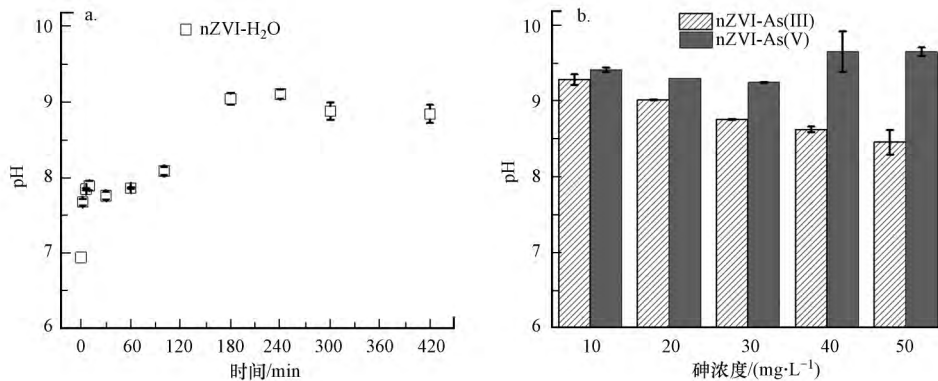


图 5 nZVI- $\text{H}_2\text{O}$  体系溶液 pH 随时间变化 (a) 及 nZVI-As(III) 和 nZVI-As(V) 体系溶液 pH 随砷浓度的变化 (b)

Fig.5 pH variation in nZVI- $\text{H}_2\text{O}$  reaction systems with time (a) and pH of nZVI-As(III) and nZVI-As(V) reaction systems versus arsenic concentration (b)

**3.5 nZVI 与 (羟基) 氧化铁除 As(III/V) 性能对比**  
结合相关文献报道,将 nZVI 与其它 (羟基) 氧化铁除As(III) 和As(V) 的效果进行比较,发现 nZVI

对As(III) 和As(V) 的去除量明显高于传统 (羟基) 氧化铁 (表 5),如水铁矿、磁铁矿、针铁矿等. (羟基) 氧化铁对As(III) 去除量为  $4.75\sim 128 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,

表 5 nZVI 与 (羟基) 氧化铁除砷效果的比较

Table 5 Comparison of arsenic removal effect between nZVI and (hydroxy) iron oxide

除砷材料	初始 pH	初始砷浓度 / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除能力 / ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )		参考文献
			As(III)	As(V)	
nZVI	7.2	5~50	152.14	62.02	本文
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6.5	1	-	3.50	Qureshi <i>et al.</i> , 2014
HFO	9.0	0~60	28.00	7.00	Lenoble <i>et al.</i> , 2002
$\alpha\text{-FeOOH}$	9.0	0~60	22.00	4.00	Lenoble <i>et al.</i> , 2002
$\alpha\text{-FeOOH}$	5.5	10~1000	7.50	12.40	Ladeira <i>et al.</i> , 2004
$\gamma\text{-FeOOH}$	7.0	1~500	55.00	38.00	Repo <i>et al.</i> , 2012
乳化水铁矿	7.0	10	-	14.90	Mohapatra <i>et al.</i> , 2006
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒	7.0	1~4	-	4.60	Park <i>et al.</i> , 2009
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒	7.0	0.1~8	-	1.39	Di Iorio <i>et al.</i> , 2019
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒	6.5	2	4.75	4.85	Chowdhury <i>et al.</i> , 2011



其中,  $\gamma$ -FeOOH 对 As(III) 的去除量最高 ( $55.00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 仅为 nZVI 去除量 ( $152.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 36.2%。(羟基) 氧化铁对 As(V) 的去除量为  $1.39 \sim 38.00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与之相比, nZVI 仍具有明显的优势(去除量  $62.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。此外,  $\gamma$ -FeOOH 对不同价态砷均表现出良好的去除能力(Repo *et al.*, 2012), 但 nZVI 对 As(III) 和 As(V) 的去除量分别高于  $\gamma$ -FeOOH 的 2.71 倍和 1.82 倍。Ling 等(2015) 利用球差校正扫描透射电子显微镜(Cs-STEM) 与 X 射线能谱仪(XEDS) 分析了砷酸盐分别与 nZVI 和 FeOOH 之间的反应行为, 所获得的 2D 化学映射图和 3D 电子断层图显示, 砷只在 FeOOH 表面松散且非均匀地分布, 而在 nZVI 表面连续且均匀地分布, 并在 nZVI 颗粒内部扩散和累积, 因此, nZVI 的除砷能力远高于 FeOOH。与其它(羟基) 氧化铁相比, nZVI 除砷具有明显的优势及广泛的应用前景。

#### 4 结论(Conclusions)

1) 利用动力学模型对 nZVI 除砷过程进行拟合, 发现准二级动力学模型可以更好地描述 nZVI 去除 As(III) 和 As(V) 过程, 说明起主导作用的是化学吸附。对比发现, As(III) 的去除速率明显快于 As(V), 但随着初始砷浓度增大, As(III) 和 As(V) 去除速率降低。Weber-Morris 粒子内扩散模型拟合结果表明, nZVI 除砷速率是由外扩散和颗粒内扩散共同控制的。

2) 反应达到平衡后, 分析不同条件下 nZVI 对砷的去除能力, 发现 As(III) 和 As(V) 的去除率随着初始砷浓度增加而降低, 随着 nZVI 投加量增加而增加。与传统(羟基) 氧化铁相比, nZVI 对 As(III) 和 As(V) 的去除量更大。

3) nZVI 可快速有效地去除地下水中的 As(III) 和 As(V), 且对 As(III) 的去除能力更强, 这主要是由于 nZVI 自腐蚀作用下使体系呈碱性, 影响砷的赋存形态, 进而导致对 As(III) 和 As(V) 去除能力的差异。因此, 将 nZVI 应用于修复以 As(III) 为主要污染物的地下水更具有优势。

#### 参考文献(References):

Amini M, Abbaspour K C, Berg M, *et al.* 2008. Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater [J]. *Environmental Science & Technology* 42: 3669-3675  
 Brookins D G. 2012. Eh-pH Diagrams for Geochemistry [M]. Springer Science & Business Media  
 Chowdhury S R, Yanful E K, Pratt A R. 2011. Arsenic removal from

aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles [J]. *Environmental Earth Sciences* 64: 411-423  
 Di Iorio E, Colombo C, Cheng Z, *et al.* 2019. Characterization of magnetite nanoparticles synthesized from Fe(II)/nitrate solutions for arsenic removal from water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(2): 102986  
 Fan Z, Zhang Q, Gao B, *et al.* 2019. Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention [J]. *Chemosphere* 217: 85-94  
 Guan X, Sun Y, Qin H, *et al.* 2015. 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*, 75: 224-248  
 Jekel M, Amy G. 2006. Arsenic removal during drinking water treatment [J]. *Interface Science and Technology*, 10: 193-206  
 阎连宝, 刘泽. 2019. 纳米零价铁制备与应用的研究进展 [J]. *环境科学与技术* 42: 215-223  
 Ladeira A C Q, Ciminelli V S T. 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents [J]. *Water Research*, 38: 2087-2094  
 Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, *et al.* 2002. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 255: 52-58  
 Ling L, Pan B, Zhang W X. 2015. Removal of selenium from water with nanoscale zero-valent iron: mechanisms of intraparticle reduction of Se(IV) [J]. *Water Research*, 71: 274-281  
 李绍贞, 万俊峰, 尹越, 等. 2018. 零价铁复合石英砂填料(ZVI-Sand) 去除水体中不同形态砷 [J]. *环境科学学报* 38(2): 511-517  
 Mohapatra D, Ho P K, Mishra D, *et al.* 2006. Reactive behavior of ferrihydrite and aluminic ferrihydrite toward the adsorption of arsenate [J]. *Geosystem Engineering* 9: 39-44  
 Neramittagapong A, Tanangteerpong D, Lin C, *et al.* 2017. Improvement of As(III) removal with diatomite overlay nanoscale zero-valent iron (nZVI-D): adsorption isotherm and adsorption kinetic studies [J]. *Water Supply*, 17: 212-220  
 Park H, Myung N V, Jung H, *et al.* 2009. As(V) remediation using electrochemically synthesized maghemite nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 11: 1981-1989  
 Podgorski J, Berg M. 2020. Global threat of arsenic in groundwater [J]. *Science* 368: 845  
 Qureshi K, Almani S, Solangi Z, *et al.* 2014. Modified hematite iron for removing arsenic (V) from water [J]. *Sindh University Research Journal* 46: 83-86  
 Repo E, Makinen M, Rengaraj S, *et al.* 2012. Lepidocrocite and its heat-treated forms as effective arsenic adsorbents in aqueous medium [J]. *Chemical Engineering Journal*, 180: 159-169  
 Shaji E, Santosh M, Sarath K V, *et al.* 2021. Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula [J]. *Geoscience Frontiers*, 12(3): 101079  
 Shankar, S, Shanker, U, Shikha. 2014. Arsenic contamination of groundwater: A review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation [J]. *The Scientific World Journal* 2014: 1-18  
 孙路静, 孟颖, 赵子旺, 等. 2021. 氧气促进纳米零价铁除砷效果及其作用机制 [J]. *环境工程学报*, 15(1): 84-94  
 Sun Y P, Li X Q, Cao J, *et al.* 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120: 47-56  
 王琪. 2011. 铁盐混凝过程中 As(III) 和 As(V) 去除规律的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学  
 Weber W J, Morris J C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. *Asce Sanitary Engineering Division Journal*, 1: 1-2  
 Wu C, Tu J, Liu W, *et al.* 2017. The double influence mechanism of pH on arsenic removal by nano zero valent iron: Electrostatic interactions and the corrosion of Fe0 [J]. *Environmental Science: Nano*, 4: 1544-1552