



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003116

中图分类号 X523

文献标识码 A

孙路静, 孟颖, 赵子旺, 等. 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, 2021, 15(1): 84-94.

SUN Lujing, MENG Ying, ZHAO Ziwan, et al. Effect and mechanism of oxygen promoted nano zero-valent iron for arsenic removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 84-94.

氧气促进纳米零价铁除砷效果及其作用机制

孙路静^{1,2}, 孟颖¹, 赵子旺^{1,2}, 姚国庆^{1,3}, 栾富波^{1,2,*}

1. 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

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 山东大学环境科学与工程学院, 青岛 266237

第一作者: 孙路静(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 纳米零价铁除砷。E-mail: 1094160432@qq.com

*通信作者: 栾富波(1980—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污染物迁移转化等。E-mail: fbluan@rcees.ac.cn

摘要 为了探究氧气对纳米零价铁(nZVI)除砷的影响, 考察了不同的氧含量(厌氧、低氧、中氧和高氧)条件下nZVI对As(III)/As(V)的去除效果, 并结合表征结果分析了氧气对nZVI除砷的影响机制。结果表明: 氧气存在会显著促进nZVI对As(III)/As(V)的去除, 但不同氧含量对nZVI除砷的促进程度有所不同; 随着氧含量的增加, As(III)/As(V)的去除率呈现先增大后减小然后再增大的趋势。在初始砷浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、nZVI投加量为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 O_2/nZVI 摩尔比等于0.5时, 砷的去除率达到最大, As(III)和As(V)体系中砷的去除率分别为96.27%和51.75%。固相表征结果表明: 氧气对nZVI的氧化程度及除砷效果具有较大的影响, 在低氧条件下, nZVI被少量氧化为无定型铁矿物进而提高除砷效果; 在中氧条件下, nZVI被氧化为大量的溶解态Fe(II)/Fe(III), 溶解态铁对砷没有去除效果, 从而导致砷的去除率降低; 在高氧条件下, nZVI被大量氧化, 溶解态Fe(II)/Fe(III)进一步被氧化形成新的无定型铁矿物, 可增强除砷效果。以上结果可为评估不同氧含量条件下纳米零价铁除砷效果以及人为强化纳米零价铁除砷效果提供参考。

关键词 纳米零价铁; 砷; 地下水; 氧气含量

砷在地壳和天然矿物中广泛存在, 也是世界各地水生态系统的主要污染物之一^[1-2]。砷在地下水中主要以As(III)和As(V)形态存在, 由于As(III)更容易被细胞摄取, 故其毒性比As(V)更强^[3]。砷污染地下水广泛分布在6大洲70多个国家, 包括孟加拉国、印度、中国、越南、尼泊尔、墨西哥、匈牙利、阿根廷等^[4]。部分地区地下水中砷的浓度可以达到数百甚至数千微克每升, 远远高于世界卫生组织所推荐的饮用水中 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 限值^[5]。长期摄入砷可能引发皮肤病、心血管疾病以及其他各种癌症^[6]。地下水砷污染是一个严重的环境问题, 因此地下水砷污染的治理也一直是研究热点。

吸附法以其高效、灵活、成本低、操作简便等优点被广泛应用于水体中砷的去除^[7]。有研究表明, 铁氧化物对As(V)有较好的吸附作用, 但地下水中的砷通常以As(III)形态存在, ZHANG等^[8]制备了一种铁锰二元氧化物吸附剂, 利用锰氧化物氧化和氧化铁吸附作用机制实现了地下水中

收稿日期: 2020-03-18; 录用日期: 2020-06-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41977280); 国家自然科学基金-河南联合基金重点支持项目(U1904205); 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

As(III) 的高效去除。近年来, 纳米零价铁 (nano zero-valent iron, nZVI) 因其体积小、比表面积大、还原性强、吸附性能好、环境友好等特点, 被广泛应用于水体中重金属和有机物污染物的控制^[9-10]。此外, 有研究^[11]表明, nZVI 材料在地下水砷污染控制中具有明显优势。

目前, 关于 nZVI 除砷的研究主要是在实验室模拟地下水的严格厌氧环境中, 或直接暴露在大气环境下进行的^[12-13]。溶解氧的存在明显影响了 nZVI 在水溶液中的反应行为及对砷的去除作用^[14]。但不同氧含量对 nZVI 除砷效果影响的研究尚未见报道。在自然的地下环境中, 随着土壤向沉积物的转变, 氧浓度呈现由高向低逐渐变化的趋势^[15]。此外, 由于地下水过度开采以及季节性变化等也会造成地下水位波动, 导致地下水处于厌氧、好氧交替的环境之中^[16-18], 进而对 nZVI 除砷效果产生未知的影响。因此, 研究不同氧含量条件下 nZVI 去除 As(III) 和 As(V) 的作用机制, 通过人为调控氧含量强化 nZVI 除砷效果具有重要的环境意义。

本研究通过分析不同氧含量 (厌氧、低氧、中氧和高氧) 条件下 nZVI 分别去除 As(III) 和 As(V) 的作用机制, 以探索氧含量对 nZVI 除砷效果的影响。此外, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等对 nZVI-H₂O-O₂-As(V)/As(III) 反应产物进行了表征, 进而明确氧气促进 nZVI 除 As(V)/As(III) 的作用机理。

1 材料及方法

1.1 实验原料

硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O)、硼氢化钠 (NaBH₄)、亚砷酸钠 (NaAsO₂) 和砷酸钠 (Na₂HAsO₄·7H₂O) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氢氧化钠 (NaOH)、氯化钠 (NaCl)、盐酸 (HCl)、无水乙醇 (C₂H₆O) 购于中国国药集团化学试剂有限公司。药品均为分析级或优级纯。NaAsO₂ 和 Na₂HAsO₄·7H₂O 分别用于制备 10 g·L⁻¹ As(III) 和 As(V) 的储备溶液。实验用水均为超纯水 (18.2 MΩ·cm)。

1.2 nZVI 的合成方法

根据 SUN 的方法^[19], 用硼氢化钠还原亚铁盐制得 nZVI。将 100 mL NaBH₄ 溶液 (0.2 mol·L⁻¹) 以每秒 1~2 滴的速度滴加到 100 mL (V_水:V_{乙醇}=4:1) FeSO₄·7H₂O (0.05 mol·L⁻¹) 溶液中, 滴定过程中持续机械搅拌, 滴完后继续反应 20 min, 整个过程处于氮气保护气氛中。然后将生成的黑色 nZVI 分别用脱氧水和脱氧乙醇各清洗 3 次以去除杂质。最后将 nZVI 保存在乙醇溶液中备用。

1.3 不同氧含量下 nZVI 除砷实验

实验以 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 为背景电解质, 反应溶液体系为 30 mL, nZVI 投加量为 200 mg·L⁻¹, 初始砷浓度为 50 mg·L⁻¹, 反应在铝箔包覆的 50 mL 密封西林瓶中进行, 置于转速为 150 r·min⁻¹ 的摇床上振荡。含砷溶液曝氮气 (99.99%) 以排除氧气, 加入 nZVI 前用 NaOH 和 HCl 溶液调节体系 pH 至 7.2。不同的氧气含量通过加入不同体积的氧气 (99.99%) 来实现。其中, 氧含量为顶空与溶液两部分的氧气总和, 低氧浓度定义为 O₂/nZVI 的摩尔比为 0.05、0.125、0.25 和 0.5, 中氧浓度定义为 O₂/nZVI 的摩尔比为 1.0 和 2.0, 高氧浓度定义为 O₂/nZVI 的摩尔比为 3.0、4.0 和 5.0。在温度为 25 °C, 大气压为 101.3 kPa 的条件下, 氧气在水中的亨利系数为 1.28×10⁻⁸ mol·(L·Pa)⁻¹, 根据亨利定律和克拉佩龙方程, 并对水蒸气的分压进行校正 (水的蒸气压为 0.031 67×10⁵ Pa), 经计算, 低氧对应的溶解氧为 0.21、0.51、1.03 和 2.05 mg·L⁻¹, 中氧对应的溶解氧为 4.10 mg·L⁻¹ 和 8.20 mg·L⁻¹, 高氧对应的溶解氧为 12.30、16.40 和 20.50 mg·L⁻¹。所有实验均在室温 (25 °C) 下重复进行。

1.4 分析及表征技术

反应过程中每隔一定时间进行取样, 经 0.22 μm 的滤膜过滤后采用高效液相色谱 (HPLC, LC-20A, 岛津, 日本) 串联原子荧光光谱 (AFS, AFS-2202E, 海光, 中国) 测定溶液中砷的浓度。反应

结束后,通过离心和真空冷冻干燥得到固体样品。采用扫描电镜(SEM, Gemini 300, 蔡司, 德国)对产物形貌进行扫描。固体的成分是由X射线衍射(XRD, X/Pert PRO MPD, 帕纳科, 荷兰)分析。反应固体中砷和铁的氧化价态用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250 xi, 赛默飞世尔, 美国)分析,结合能值均以C1s 284.8 eV作为参照。

2 结果与讨论

2.1 氧气含量对nZVI除砷效果的影响

不同氧含量条件下As(III)/As(V)浓度随时间的变化见图1。

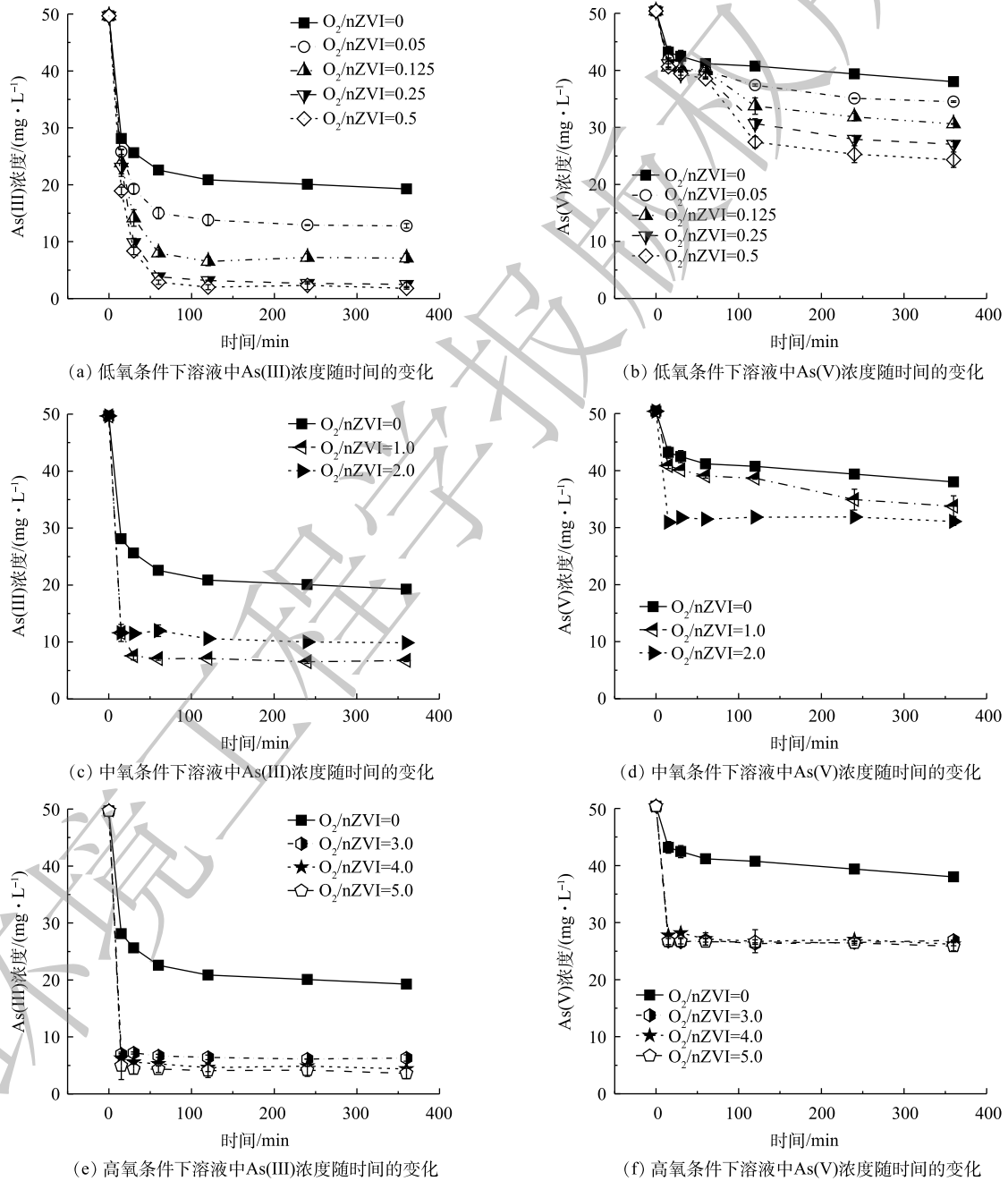


图1 不同氧含量条件下As(III)/As(V)浓度随时间的变化

Fig. 1 Changes of As(III)/As(V) concentration with time under different oxygen content conditions

1) 氧气含量对 nZVI 除 As(III) 效果的影响。nZVI 去除 As(III) 过程中 As(III) 的浓度随时间变化结果如图 1(a)、图 1(c)、图 1(e) 所示, 不同氧含量条件下, As(III) 浓度均随时间延长迅速降低, 并逐渐趋于稳定达到反应平衡。厌氧条件下 As(III) 去除率为 61.23%; 低氧条件下随着氧含量的增加 As(III) 去除率有所升高, 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 0.5 时, As(III) 的去除率达到最大, 较厌氧条件增加了 35.04%。在中氧和高氧 ($O_2/nZVI$ 摩尔比 > 0.5) 条件下, 伴随着 As(III) 氧化作用, 溶液中可检测到少量 As(V) (0.26~4.38 $mg \cdot L^{-1}$) 导致 As(III) 去除率与总砷去除率存在差异。中氧条件下反应 30 min 达到平衡但 As(III) 去除率低, 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 2.0 时, As(III) 和总砷的去除率分别为 80.13% 和 74.17%, 总砷去除率较厌氧条件只升高了 12.94%; 高氧条件下总砷的去除率有所升高且稳定在 90% 左右。

2) 氧气含量对 nZVI 除 As(V) 效果的影响。在 nZVI 去除 As(V) 的过程中, 溶液中未检测到 As(III), 故 As(V) 的去除率即总砷的去除率。不同氧含量条件下溶液中 As(V) 的浓度随时间变化结果如图 1(b)、图 1(d)、图 1(f) 所示。厌氧条件下砷的去除率为 24.61%; 在低氧条件下 As(V) 去除率随着氧含量的增加而升高, 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 0.5 时 As(V) 去除率达到最大, 为 51.75%, 较厌氧条件增加了 27.14%; 在中氧条件下砷的去除率下降, 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 1.0 时去除率为 33.03%, 较厌氧条件只增加了 8.42%; 在高氧条件下砷的去除率增大且稳定在 48% 左右。

对比反应达到平衡后 nZVI 对 As(III) 和 As(V) 去除 (图 2) 结果表明, 不同氧气含量对 nZVI 除砷的促进程度不同, 且整体去除率随着氧含量的增加呈现先升高再下降又升高的趋势; nZVI 对 As(III) 的去除率大于 As(V), 说明在 As(III) 为主要污染物的地下水中, 采用 nZVI 除砷具有明显优势; 此外, 不管是对 As(III) 还是 As(V), 有氧条件下砷的去除效果均好于厌氧条件, 说明氧气的存在明显促进了砷的去除。

2.2 反应后溶解态铁和 pH 随 $O_2/nZVI$ 摩尔比的变化

图 3 是反应达到平衡后不同氧含量条件对溶解态铁释放的影响。如图 3(a) 所示, As(III) 体系中, 随着 $O_2/nZVI$ 摩尔比增加溶解态铁浓度呈现先上升后降低的趋势, 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 0~0.5 时主要溶出 Fe(II), 且浓度较低 (0.86~2.99 $mg \cdot L^{-1}$); 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 1.0 时总铁浓度达到最高 (15.89 $mg \cdot L^{-1}$), 且以 Fe(III) 为主。从图 3(b) 可以看出, As(V) 体系与 As(III) 体系的溶解态铁整体变化趋势一致, 在 $O_2/nZVI$ 摩尔比为 1.0 时总铁浓度达到最高 (9.87 $mg \cdot L^{-1}$)。化学反应式 (1)~(5) 解释了溶解态铁浓度变化的原因^[20-22]: 在无氧条件下 nZVI 发生自发腐蚀反应 (式 (1)); 低氧条件下发生氧腐蚀溶出少量 Fe(II) (式 (2)), 且伴随反应式 (3) 和式 (4) 的发生, 最终仍产生 Fe(II); 中氧和高氧条件下溶解态铁浓度进一步增加, 随着反应 (式 (4)) 的进行最终产生 Fe(III) 为主的溶解态铁。其中在中氧条件下过多铁离子溶出, 溶解态铁对砷无去除效果从而使除砷效果降低。但在高氧条件下溶出的铁离子浓度远低于中氧条件, 推测在过量氧气的作用下铁离子进一步转化为 (羟基) 氧化铁, 增强砷的去除效果^[13, 23]。

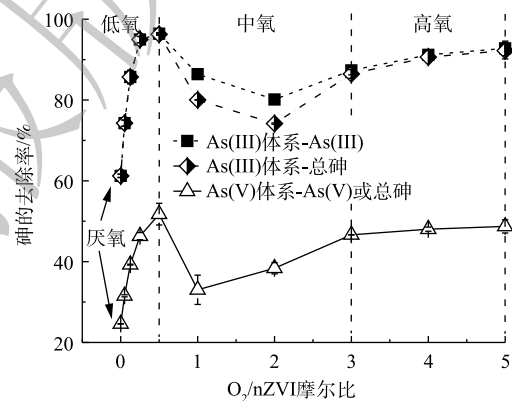


图 2 不同氧含量条件对砷的去除率的影响

Fig. 2 Effect of different oxygen content conditions on arsenic removal efficiency

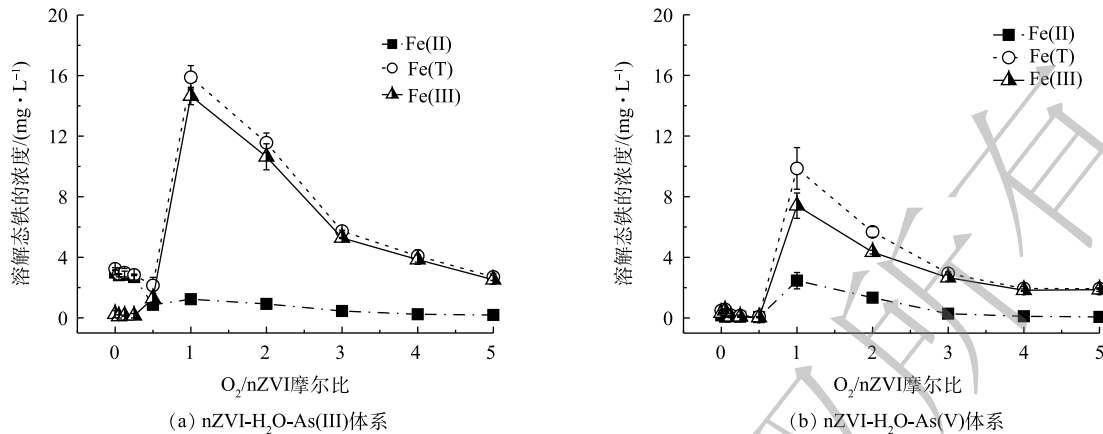


图3 不同氧含量条件对溶解态铁释放的影响

Fig. 3 Effect of different oxygen content conditions on the release of dissolved iron



图4 是不同氧含量条件下 nZVI 除砷时溶液 pH 的变化趋势。在整个氧含量范围内, As(III) 体系溶液 pH 在 7.0~8.5, As(V) 体系溶液 pH>9.0。砷的存在形态与 pH 有关, 对于 As(III), H_2AsO_3^- ($pK_{a1}=9.22$)、 HAsO_3^{2-} ($pK_{a2}=12.10$)、 AsO_3^{3-} ($pK_{a3}=13.40$) 为溶液酸性到碱性的优势形态, pH 在 7.0~8.5 时主要以 H_3AsO_3^0 形态存在; 对于 As(V), H_2AsO_4^- ($pK_{a1}=2.22$)、 HAsO_4^{2-} ($pK_{a2}=6.96$)、 AsO_4^{3-} ($pK_{a3}=11.50$) 为溶液酸性到碱性的优势形态, pH>9.0 主要以 HAsO_4^{2-} 形态存在^[24]。nZVI 等电点一般为 8.0 左右, 当 pH>9.0 时 nZVI 荷负电^[25], HAsO_4^{2-} 与 nZVI 存在较强的静电排斥作用使 As(V) 难以吸附在 nZVI 氧化壳表面, 而 H_3AsO_3^0 与 nZVI 不受静电排斥作用的影响, 因此, nZVI 对 As(III) 的去除效果好于 As(V)。

2.3 产物表征结果

1) SEM 与 XRD 表征结果。图5 是新制备 nZVI 及不同氧含量条件下 nZVI-H₂O、nZVI-H₂O-As(III) 和 nZVI-H₂O-As(V) 体系反应产物的 SEM 图。为进一步分析不同氧含量下各个体系所生成的产物类型, 对其进行了 XRD 表征分析(图6)。结合 SEM 与 XRD 表征可知, 新制备的 nZVI 颗粒呈球形, 粒径在 50~100 nm, 整体呈链条状, 存在团聚现象(图5(a)), 在衍射角 2θ 为 44.67° 处有较宽的衍射峰, 对应体心立方结构 $\alpha\text{-Fe}$ 的 (110) 晶面, 这说明制备的是结晶性较差的零价铁(图6(a))。厌氧条件下各体系铁核发生不同程度的溶解, 反应后的产物仍然以零价铁为主。对于 nZVI-H₂O 体系随着氧含量的增加产物形貌由扁片状向粗糙粒状、片状及针状结构转化(图5(b))。在低氧和中氧条件下生成的主要产物为磁铁矿/磁赤铁矿^[21, 26](式(5)~式(9)), 在高氧条件下生成磁铁矿/磁赤铁矿、纤铁矿、针铁矿等多相混合物^[27-28], 反应见式(10)~式(12), 结果见图6(a)。

nZVI-H₂O-As(III)/As(V) 体系在有氧条件下的产物形貌和结构与 nZVI-H₂O 体系存在明显差异。其中在低氧条件下均呈片状褶皱结构, 在中氧和高氧条件下产物形貌均为粗糙片状和颗粒絮状

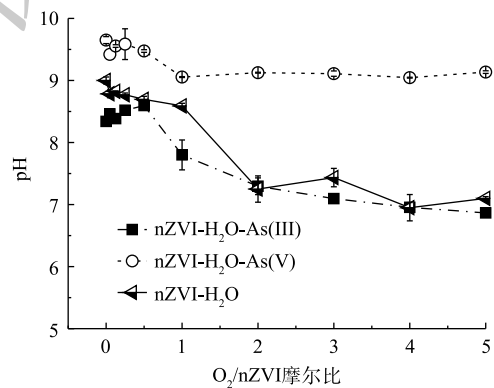


图4 不同氧含量条件对 pH 的影响

Fig. 4 Effect of different oxygen content conditions on pH

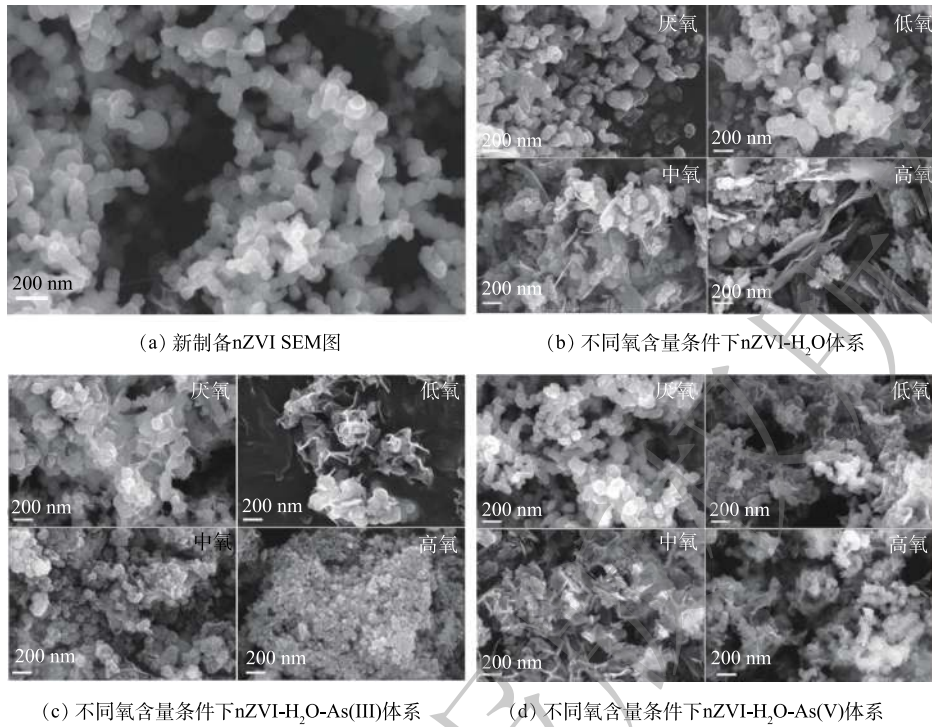


图 5 新制备 nZVI 及不同氧含量条件下反应产物的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of original nZVI and reaction products under different oxygen content conditions

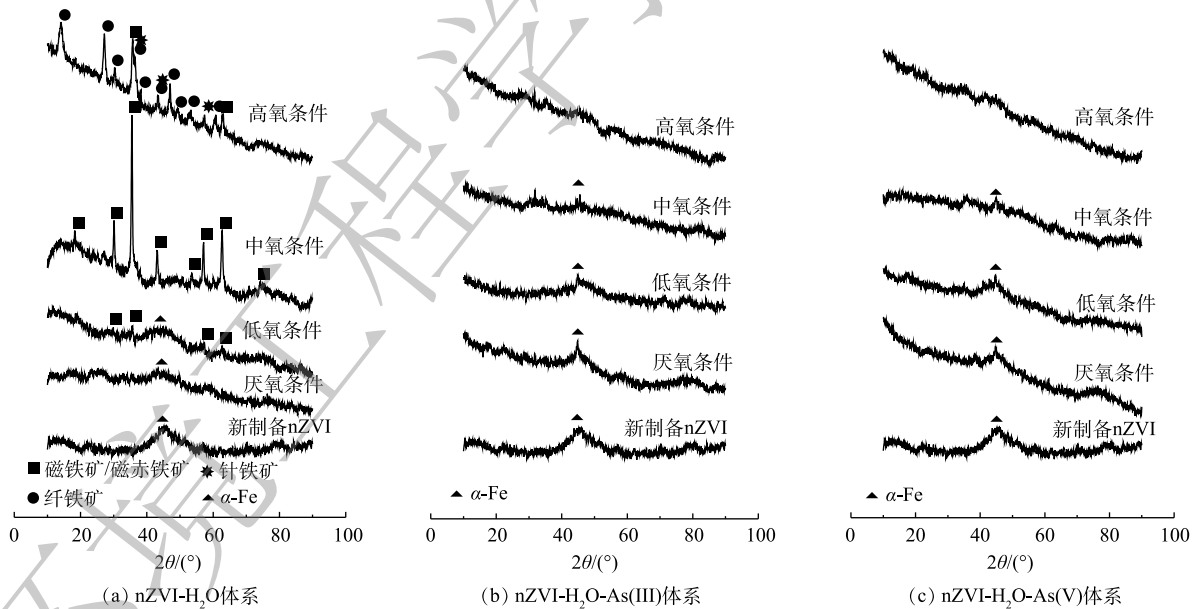


图 6 反应产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of reaction products

(图 5(c) 和图 5(d)), 形貌的变化与生成沉淀或新的物相有关, 但 XRD 结果表明无明显晶型 (羟基) 氧化铁的峰 (图 6(b) 和图 6(c))。这是由于 As(III)/As(V) 与 Fe(O, OH)₆ 之间存在很强的亲和力, 在 (羟基) 氧化铁生成过程中, 砷会破坏 Fe-O-Fe 键从而抑制铁矿物例如针铁矿、纤铁矿和磁铁矿晶体的形成^[29-30]。同时 As(V)/As(III) 可加速 Fe(III) 水解形成无定型铁矿物如水铁矿, 并干扰无定型铁矿物向其他晶态铁矿物转变过程中的晶体成核和生长^[31]。有氧条件下氧气可促进 nZVI 氧化为

Fe(II)和Fe(III)(式(2)和式(4))并进一步在氧化或水解作用下形成无定型(羟基)氧化铁从而促进砷的去除^[23]。其中低氧条件下产物仍存在明显 α -Fe衍射峰,且除砷效果比厌氧条件好,这说明nZVI经少量氧化生成的无定型铁矿物可促进砷的去除;而在中氧条件下 α -Fe衍射峰变弱,且砷去除率降低,结合图3可知,由于溶液中大量铁离子溶出,且溶解态的铁对砷无去除效果所致;在高氧条件下 α -Fe衍射峰消失,溶液中铁离子浓度减少,这说明溶出铁离子与氧气反应生成较多无定型铁矿物,再次增强了砷的去除率(图6(b)和图6(c))。



2) XPS表征结果。采用XPS手段进一步分析氧气对nZVI除砷的影响机制,利用分峰软件avantage5.52对表征结果进行分析(表1)。在nZVI-H₂O-As(III)/As(V)体系中,反应产物仍然分别以As(III)和As(V)为主。随着氧含量的增大,固体表面As(III)比例逐渐减小,As(V)比例逐渐增大,As(0)比例逐渐减小,说明nZVI除砷的机理除吸附外,还同时存在砷的氧化和还原作用,且随着氧含量增加抑制了砷的还原,促进了砷的氧化。此外,随着氧含量的增加,固体表面Fe(II)比例逐渐减小,Fe(III)比例逐渐增大,Fe(0)比例逐渐减小,证实了氧气的存在促进了nZVI的氧化,并形成新的铁矿物,进而影响对砷的吸附行为。

表1 不同氧含量条件下, nZVI-H₂O-As(III)/As(V)体系反应产物中不同价态的砷和铁占比

Table 1 Proportion of arsenic and iron with different valence states in reaction products of nZVI-H₂O-As(III)/As(V) systems under different oxygen content conditions

体系	氧含量条件	As(V)	As(III)	As(0)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(0)
nZVI-H ₂ O-As(III)	厌氧	13.22	80.31	6.47	35.59	54.84	9.57
nZVI-H ₂ O-As(III)	低氧	16.35	78.80	4.85	39.13	53.31	7.56
nZVI-H ₂ O-As(III)	中氧	37.55	58.65	4.00	58.03	39.47	2.50
nZVI-H ₂ O-As(III)	高氧	39.50	57.79	2.71	59.28	38.56	2.16
nZVI-H ₂ O-As(V)	厌氧	65.33	16.59	18.08	17.41	69.16	13.42
nZVI-H ₂ O-As(V)	低氧	74.22	13.84	11.94	33.85	56.21	9.94
nZVI-H ₂ O-As(V)	中氧	92.17	7.83	0.00	55.75	42.04	2.21
nZVI-H ₂ O-As(V)	高氧	92.68	7.32	0.00	57.04	40.96	2.01

2.4 氧气促进nZVI除砷的作用机制

在厌氧和低氧条件下, nZVI-H₂O-As(V)/As(III)体系中产生浓度较低的溶解态Fe(II), XRD表征结果表明,反应产物只有 α -Fe的衍射峰,说明固体中主要成分仍然以nZVI为主且溶解至游离态程度较低。XPS表征结果表明,固体表面砷的形态以As(V)、As(III)和As(0)这3种形式存在,这说明nZVI仍然保持着核壳结构所具有的特殊作用。铁核具有还原能力, nZVI氧化还原电位为-0.447 V

(Fe(0)/Fe(II)), As(V) 反应至 As(0) 所需电位为 0.449 V, nZVI 将 As(V) 还原至 As(0) 在热力学上是可行的^[32-33]。As(III) 和 As(V) 反应体系产物固体表面分别以 As(III) 和 As(V) 为主, 这说明 nZVI 除砷主要是以吸附作用为主, 砷与铁氧化物表面吸附位点上的 OH₂/OH⁻ 进行配体交换, 通常在表面形成以双齿双核为主的内球络合物^[34-35]。XRD 与 XPS 表征结果表明, 在厌氧和低氧条件下的反应产物并无较大的差异, 固体表面 Fe(0) 含量略微下降, Fe(III) 含量略微增加。但低氧条件下 nZVI 除砷速度(图 1(a) 和图 1(b)) 明显比厌氧条件下快, 且砷的去除率(图 2) 也明显比厌氧条件下高, 这与 nZVI 少量氧化有关。综合 SEM 与 XPS 结果说明在低氧条件下, nZVI 的少量氧化造成其微观形貌的改变, 所形成的少量无定型(羟基) 氧化铁提升了对砷的吸附作用, 使砷的去除率增加。

在中氧和高氧条件下, XPS 结果显示固体表面砷和铁各价态含量所占比例大致相当(表 1)。nZVI-H₂O-As(III) 体系主要以 As(III) 和 As(V) 为主, nZVI-H₂O-As(V) 体系主要以 As(V) 为主, 且无 As(0), 说明在有氧条件下 nZVI 除砷主要是以吸附和氧化为主。固体表面 Fe(III) 明显增加, 且 XRD 结果显示 α -Fe 的衍射峰变弱或消失且没有明显衍射峰, 说明 nZVI 被大量氧化, 氧气氧化 nZVI 为溶解态 Fe(II)/Fe(III), 铁离子在氧气的作用下进一步被氧化形成无定型或弱晶型铁矿物, 这些铁矿物可起到除砷的作用, 此外 As(III)/As(V) 也可在新的铁矿物形成的过程中被掺杂固定下来^[36]。其中在中氧条件下, 氧气促进 nZVI 氧化为大量溶解态 Fe(II)/Fe(III)(图 3), 溶解态铁对砷无去除效果, 从而降低砷的去除效果; 而在高氧条件下溶解态铁 Fe(II)/Fe(III) 在足量氧气的作用下进一步被氧化为铁矿物, 增强了对砷的去除效果。

高氧条件生成更多铁矿物促进砷的去除, 但该条件下 nZVI 对砷的去除率比低氧条件的最大去除率低, 原因可能为低氧条件下 nZVI 氧化在其表面生成无定型水铁矿, 无定型水铁矿均匀分布在 nZVI 表面, 比表面积较大, 因此对砷具有较强的吸附能力。而高氧条件下 nZVI 大量氧化生成了结构更有序的铁矿物, 研究表明, 随着非晶铁矿物向晶态铁矿物的转变, 产物比表面积和吸附位点密度降低, 从而降低了其对砷的吸附量^[37-38]。

3 结论

1) 氧气的存在会显著促进 nZVI 对砷的去除效果, 但不同氧气含量对 nZVI 除 As(III)/As(V) 的促进程度有所不同。整体趋势表现为: 在低氧条件下, 随着氧气含量的增加, As(III)/As(V) 的去除率增大; 在中氧条件下, As(III)/As(V) 的去除率降低; 在高氧条件下, As(III)/As(V) 的去除率再次升高。若将 nZVI 技术应用于地下水砷的去除时, 如果地下水中溶解氧含量极低, 为提升砷的去除效果可以向地下水中适量曝气。

2) nZVI 除砷的作用机制包括砷的吸附、还原和氧化等, 不同氧气含量对 nZVI 的氧化程度及除砷效果具有较大的影响。在低氧条件下, nZVI 少量氧化生成的无定型铁矿物促进了砷的去除; 在中氧条件下, nZVI 氧化生成较多的溶解态铁, 溶解态铁对砷无去除效果, 从而造成砷的去除率的下降; 在高氧条件下, 溶解态铁被足量氧气进一步氧化为无定型铁矿物, 增强了对砷的去除效果。

3) 传统铁氧化物对 As(V) 具有良好的去除效果, 去除 As(III) 时需先将其氧化为 As(V) 再进行吸附处理。在相同的实验条件下, nZVI 对 As(III) 的去除效果好于 As(V), 可实现 As(III) 的直接高效去除, 因此, 将 nZVI 作为修复剂应用于主要以 As(III) 污染为主的地下水修复中更具优势。

参 考 文 献

- [1] GRUND S C, HANUSCH K, WOLF H U. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry[M]. Germany: Wiley-VCH, 2008.
- [2] ZHU Y G, YOSHINAGA M, ZHAO F J, et al. Earth abides arsenic biotransformations[J]. *Annual Review of Earth and*

- [Planetary Sciences](#), 2014, 42: 443-467.
- [3] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013.
- [4] GUPTA D K, TIWARI S, RAZAFINDRABE B, et al. *Arsenic Contamination in the Environment*[M]. Germany: Springer International Publishing, 2017.
- [5] HARISHA R, HOSAMANI K, KERI R, et al. Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane[J]. *Desalination*, 2010, 252(1): 75-80.
- [6] WANG C, HSIAO C K, CHEN C, et al. A review of the epidemiologic literature on the role of environmental arsenic exposure and cardiovascular diseases[J]. [Toxicology and Applied Pharmacology](#), 2007, 222(3): 315-326.
- [7] 韩彩芸, 张六一, 邹照华, 等. 吸附法处理含砷废水的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 517-523.
- [8] ZHANG G S, QU J H, LIU H J, et al. Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4613-4619.
- [9] 王棣, 魏文侠, 王琳玲, 等. 纳米铁原位注入技术对六价铬污染地下水的修复[J]. [环境工程学报](#), 2018, 12(2): 521-526.
- [10] 谢青青, 姚楠. 纳米零价铁的制备及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(6): 2208-2214.
- [11] KANEL S R, GRENECHE J M, CHOI H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 2045-2050.
- [12] TUCEK J, PRUCEK R, KOLARIK J, et al. Zero-valent iron nanoparticles reduce arsenites and arsenates to As(0) firmly embedded in core-shell superstructure: Challenging strategy of arsenic treatment under anoxic conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3027-3038.
- [13] BHOWMICK S, CHAKRABORTY S, MONDAL P, et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2014, 243: 14-23.
- [14] 刘静, 刘爱荣, 张伟贤. 纳米零价铁及其在环境介质中氧化后性质演变研究进展[J]. *环境化学*, 2014, 33(4): 576-583.
- [15] SMITH R L, HARVEY R W, LEBLANC D R. Importance of closely spaced vertical sampling in delineating chemical and microbiological gradients in groundwater studies[J]. [Journal of Contaminant Hydrology](#), 1991, 7(3): 285-300.
- [16] DATRY T, MALARD F, GIBERT J. Dynamics of solutes and dissolved oxygen in shallow urban groundwater below a stormwater infiltration basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 329(1/2/3): 215-229.
- [17] CHEN W F, LIU T K. Dissolved oxygen and nitrate of groundwater in Choshui Fan-Delta, western Taiwan[J]. [Environmental Geology](#), 2003, 44(6): 731-737.
- [18] CHAKRABORTY S, NATH B, CHATTERJEE D, et al. Retardation of arsenic transport by oxidized Holocene aquifer sediments of West Bengal, India[J]. [Journal of Hydrology](#), 2014, 518: 460-463.
- [19] SUN Y P, LI X Q, CAO J, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface*

- Science, 2006, 120(1/2/3): 47-56.
- [20] PONDER S M, DARAB J G, MALLOUK T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12): 2564-2569.
- [21] MU Y, JIA F, AI Z, et al. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron[J]. *Environmental Science Nano*, 2017, 4(1): 27-45.
- [22] ZOU Y, WANG 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.
- [23] 冷迎祥, 刘菲, 王文娟, 等. 小分子有机酸对纳米铁稳定砷的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3195-3203.
- [24] JEKEL M, AMY G. Arsenic removal during drinking water treatment[J]. *Interface Science and Technology*, 2006, 10: 193-206.
- [25] WU C, TU J, LIU W, et al. 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*, 2017, 4(7): 1544-1552.
- [26] WANG C M, BAER D R, THOMAS L E, et al. Void formation during early stages of passivation: Initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(9): 094308.
- [27] LIU A, LIU J, HAN J, et al. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 129-135.
- [28] LIU A, LIU J, PAN B, et al. Formation of lepidocrocite (γ -FeOOH) from oxidation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in oxygenated water[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(101): 57377-57382.
- [29] SONG J, JIA S Y, YU B, et al. Formation of iron (hydr)oxides during the abiotic oxidation of Fe(II) in the presence of arsenate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 70-79.
- [30] THORAL S, ROSE J, GARNIER J M, et al. XAS study of iron and arsenic speciation during Fe(II) oxidation in the presence of As(III)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9478-9485.
- [31] HOHMANN C, MORIN G, ONANGUEMA G, et al. Molecular-level modes of As binding to Fe(III)(oxyhydr) oxides precipitated by the anaerobic nitrate-reducing Fe(II)-oxidizing *Acidovorax* sp. strain BoFeN1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(17): 4699-4712.
- [32] SASAKI K, NAKANO H, WILOPO W, et al. Sorption and speciation of arsenic by zero-valent iron[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 347(1/2/3): 8-17.
- [33] MELITAS N, WANG J, CONKLIN M, et al. Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9): 2074-2081.
- [34] SHERMAN D M, RANDALL S R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III)(hydr) oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22): 4223-4230.
- [35] ONANGURMA G, MORIN G, JUILLOT F, et al. EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite,

goethite, and lepidocrocite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9147-9155.

[36] LIEN H L, WILKIN R T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(3): 377-386.

[37] 杨忠兰, 曾希柏, 孙本华, 等. 水铁矿结构稳定性及对砷固定研究与展望[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(3): 445-453.

[38] DIXIT S, HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(18): 4182-4189.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Effect and mechanism of oxygen promoted nano zero-valent iron for arsenic removal

SUN Lujing^{1,2}, MENG Ying¹, ZHAO Ziwang^{1,2}, YAO Guoqing^{1,3}, LUAN Fubo^{1,2,*}

1. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China

*Corresponding author, E-mail: fbluan@rcees.ac.cn

Abstract In this study, the effect of oxygen on arsenic removal by nano zero-valent iron (nZVI) was investigated under different oxygen conditions (anaerobic, low, medium and high oxygen), and the mechanism of oxygen promoted nZVI for arsenic removal was analyzed based on the characterization results. The result showed that the presence of oxygen significantly promoted the removal of As(III)/As(V) by nZVI. However, there were significant differences in the removal efficiency of As(III)/As(V) at different oxygen contents. With the increase of oxygen content, the removal efficiency of As(III)/As(V) increased first, then decreased, but rose again. At the initial As content of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the O_2/nZVI molar ratio of 0.5 and nZVI dosage of $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the maximum removal efficiencies of As(III) and As(V) were 96.27% and 51.75%, respectively. The solid phase characterization results indicated that oxygen can significantly affect the oxidation extent of nZVI and the performance of arsenic removal by nZVI. Under low oxygen condition, nZVI was slightly oxidized to amorphous iron oxides and the arsenic removal effect was improved. Under medium oxygen condition, nZVI was oxidized to a large amount of dissolved Fe(II)/Fe(III), which was unavailable for arsenic removal, then arsenic removal efficiency declined. Under high oxygen condition, abundant of nZVI was oxidized and the dissolved Fe(II)/Fe(III) were further oxidized to form new amorphous iron minerals, then arsenic removal efficiency increased. This study provided a theoretical proof for evaluating the effect of arsenic removal by nZVI combined with different oxygen content conditions and the effect of artificial enhancement of arsenic removal by nZVI.

Keywords nano zero-valent iron(nZVI); arsenic; groundwater; oxygen content