

樊广萍, 仓龙, 王玉军, 等. 电场驱动纳米 Fe<sup>0</sup> 在不同介质中的迁移行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2320-2326.

FAN Guang-ping, CANG Long, WANG Yu-jun, et al. The transport behavior of nano Fe<sup>0</sup> in different mediums under electrical field [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2320-2326.

# 电场驱动纳米 Fe<sup>0</sup> 在不同介质中的迁移行为研究

樊广萍<sup>1,2</sup>, 仓龙<sup>1</sup>, 王玉军<sup>1</sup>, 崔晓丹<sup>1</sup>, 周东美<sup>1\*</sup>

(1.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2.中建中环工程有限公司, 南京 210019)

**摘要:**选取四种不同介质(100%石英砂、75%石英砂/25%高岭土、50%石英砂/50%高岭土和 100%高岭土),探讨了黄原胶分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 在不同介质中的迁移行为。纳米材料投加点设置在介质填充池中间靠近阳极电解池的位置。研究发现,采用该实验装置,100%石英砂的处理中电渗流量最大,这与其较大的孔隙和渗透性有关,加入高岭土的处理中电渗流量较小且各处理流量相当。纳米 Fe<sup>0</sup> 在石英砂中的迁移高于加入高岭土的处理,大部分纳米 Fe<sup>0</sup> 集聚在靠近投加口的部分,在远离投加口的部分铁逐渐由 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>转化。100%高岭土中纳米 Fe<sup>0</sup> 的迁移高于混合介质处理,这与其较高的电流强度有关。纳米 Fe<sup>0</sup> 在电动迁移过程中很容易发生溶解和转化,其在高岭土中的迁移是以离子态进行的。 $\mu$ -XANES(微束 X 射线近边分析)的分析结果证实电场驱动下高岭土中的铁主要以纤铁矿和磁铁矿形式存在。

**关键词:**纳米 Fe<sup>0</sup>; 迁移; 电场; 石英砂; 高岭土

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)12-2320-07 doi:10.11654/jaes.2016-1133

## The transport behavior of nano Fe<sup>0</sup> in different mediums under electrical field

FAN Guang-ping<sup>1,2</sup>, CANG Long<sup>1</sup>, WANG Yu-jun<sup>1</sup>, CUI Xiao-dan<sup>1</sup>, ZHOU Dong-mei<sup>1\*</sup>

(1.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.China Construction Power and Environment Engineering Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

**Abstract:** Nano zero-valent iron (nano Fe<sup>0</sup>) has attracted increasing attention for the remediation of contaminated groundwater and soil due to its high surface area and chemical reactivity. However, the transport of nano Fe<sup>0</sup> is usually limited or halted by its aggregation and settling in the soil pores. Coupling with electrokinetics (EK) would enhance the delivery of nano Fe<sup>0</sup>, especially in the low-permeability subsurface. In this study, four different mediums (100% silica sand, 75% silica sand/25% kaoline, 50% silica sand/50% kaoline and 100% kaoline) were selected as typical mediums, and the effect of EK on the transportation behavior of dispersed nano Fe<sup>0</sup> in different mediums was evaluated. The injection spot of nanoparticles was located about 3 cm from the anode compartment. The result showed that the transport of dispersed nano Fe<sup>0</sup> is more obvious in 100% sand than that in the other mediums with EK, which was related to the higher electroosmotic flow due to the higher porosity. Most of the nano Fe<sup>0</sup> was retained in the location near the injection spot and gradually dissolved into Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in S3 and S4 section. The transportation of nano Fe<sup>0</sup> in 100% kaoline was higher than the other mixed mediums, which was attributed to its higher electrical current. Nano Fe<sup>0</sup> migrated in kaoline is existed as lepidocrocite and magnetite according to  $\mu$ -XANES analysis, which indicated that the dissolution and transformation of nano Fe<sup>0</sup> was easy to occur during EK delivery process and its migration in kaoline was carried out in ionic state.

**Keywords:** nano Fe<sup>0</sup>; transportation; electrical field; silica sand; kaoline

收稿日期: 2016-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471261)

作者简介: 樊广萍(1985—), 女, 河南新密人, 博士, 主要从事污染土壤的电动修复研究。E-mail: fanguangping@csceeceng.com

\* 通信作者: 周东美 E-mail: dmzhou@issas.ac.cn

纳米 Fe<sup>0</sup> 由于其较高的比表面积和较高的活性在污染地下水和土壤修复中受到越来越多的关注,它不仅可降解无机污染物还可以降解有机污染物<sup>[1-3]</sup>。但是,由于纳米 Fe<sup>0</sup> 粒径小,比表面积大,在范德华力和磁力的作用下容易发生团聚。另外,纳米 Fe<sup>0</sup> 的还原脱氯过程是一个介面反应,只有保证纳米材料与污染物充分接触才能实现污染物的有效降解。纳米材料在土壤中的迁移距离很短,有研究表明纳米 Fe<sup>0</sup> 在介质中的迁移距离仅有几米<sup>[4-10]</sup>。因此,如何保证纳米 Fe<sup>0</sup> 在土壤中的迁移并使其在长距离迁移过程中既不团聚又能保持较高的活性是限制其成功应用的关键问题<sup>[8-9,11]</sup>。为了增强纳米 Fe<sup>0</sup> 的稳定性,通常在其表面包被高分子聚合物类分散剂。很多试剂被用来增强纳米 Fe<sup>0</sup> 的稳定性,比如聚丙烯酸、瓜尔胶和羧甲基纤维素钠等,但并不是所有的分散剂都是环境友好的<sup>[12-14]</sup>。Comba 等<sup>[15]</sup>采用生物高聚物黄原胶来分散纳米 Fe<sup>0</sup>,发现 6 g·L<sup>-1</sup> 的黄原胶能使 15 g·L<sup>-1</sup> 的纳米 Fe<sup>0</sup> 溶液稳定 10 d 以上。柱迁移试验表明黄原胶是纳米 Fe<sup>0</sup> 的一种优良运输载体,在场地修复中具有广阔的应用前景<sup>[16]</sup>。虽然分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 在多孔性介质比如石英砂中能迁移,但其在低渗透性土壤中的传输仍然十分困难。

将纳米技术与电动修复技术相结合,利用电场增强纳米 Fe<sup>0</sup> 在土壤中的传输性能,为其实际应用提供了可能性。电动修复技术能有效修复重金属、有机物或复合污染的土壤,特别适用于低渗透性土壤的修复。有研究表明直流电场能够促进纳米 Fe<sup>0</sup> 在石英砂和粘土中的迁移并对污染物进行降解,且对于粘土来说,电渗流是纳米 Fe<sup>0</sup> 在电动过程中的主要迁移方式<sup>[17-22]</sup>,但是关于纳米 Fe<sup>0</sup> 在迁移过程中存在状态的研究很少。

本文的主要目的是考察不同介质对分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 在电场中迁移行为的影响,探究电场驱动分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 在不同介质中的迁移行为和存在状态,为电动-纳米 Fe<sup>0</sup> 联合修复技术的应用提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方法

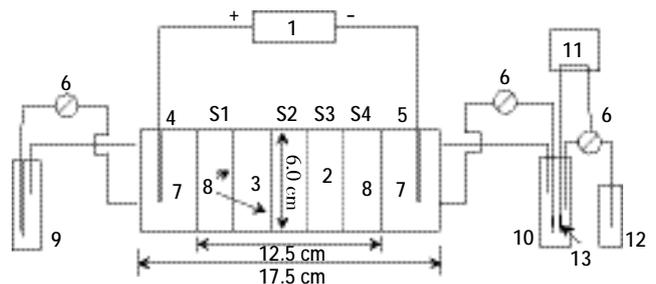
### 1.1 供试材料

石英砂和高岭土均购自国药化学试剂有限公司(中国)。石英砂粒径范围为 0.50~0.60 mm,均匀度指数为 1.2( $U_i=d_{60}/d_{10}$ ),平均粒径 0.55 mm<sup>[23]</sup>。纳米 Fe<sup>0</sup> 购自南京市艾普瑞纳米材料有限公司,粒径 30~100

nm,保存于厌氧培养箱中(YQX-II,上海新苗医疗器械设备有限公司)。黄原胶(粘度 800~1200 cps)购自美国 Sigma Aldrich 公司。试验所用水均为超纯水(18 MΩ·cm<sup>-1</sup>),用 Mill-Q 系统制备,去氧水通过充氮气 20 min 制备。

### 1.2 电动试验

电动试验装置如图 1 所示,包括电动修复池主体及外围设备。主体是用有机玻璃制成的长方形盒子,上部覆顶盖,其中电动修复池包括介质填充池(12.5 cm×8 cm×6 cm)、阴极电解池(2.5 cm×8 cm×6 cm)以及纳米材料投加池(2.5 cm×8 cm×6 cm)。纳米材料投加池位于介质填充池中靠近阳极 3 cm 位置,其外围设备包括钛合金电极(4.0 cm×4.0 cm)、直流电源、四通道蠕动泵和 pH 自动控制系统。纳米材料投加池两端采用包裹两层尼龙网(100 目,孔径 150 μm)的隔板框与介质填充池隔开,在分离介质的同时保证纳米材料通过。顶盖上开设有气孔以利于电解产生的气体排出。



1. 直流电源;2. 介质填充池;3. 纳米材料投加池;4. 阳极;5. 阴极;  
6. 蠕动泵;7. 钛合金电极;8. 尼龙网隔板;9. 阳极电解液储槽;  
10. 阴极电解液储槽;11. 酸度计;12. 酸液瓶;13. pH 电极

图 1 电动试验装置图

Figure 1 Schematic diagram of electrokinetic apparatus

电动试验中选取的四种不同介质分别为 100%石英砂、75%石英砂/25%高岭土、50%石英砂/50%高岭土和 100%高岭土。试验开始前,清洗石英砂以去除杂质,具体方法为:先用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> HCl 清洗石英砂,浸泡过夜后用去离子水洗净,然后用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 清洗石英砂,浸泡过夜后用去离子水洗净,最后在 105 °C 下烘干备用<sup>[24]</sup>。对于石英砂和高岭土混合介质,先按质量比例配好,然后不断搅拌混匀。将不同介质填入电动装置介质填充池,然后压实。为了增加离子强度,电解液采用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 和 0.001 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 的混合溶液。电动试验开始前,先用电解液对土柱饱和 24 h,然后施加电场,电压梯度设置为 1 V·cm<sup>-1</sup>。试验共设置四个处理,具体见表 1。

表1 电动试验设计  
Table 1 Experimental design of electrokinetic treatments

| 处理     | 介质              |      |                                       | 阴/阳极电解液  | 介质质量/g | 电压梯度/<br>V·cm <sup>-1</sup> | 时间/d |
|--------|-----------------|------|---------------------------------------|--|--------|-----------------------------|------|
|        | 类型              | pH   | 电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ |  |        |                             |      |
| Exp-01 | 100% 石英砂        | 6.19 | 2.98                                  | 0.01 mol·L <sup>-1</sup> NaCl+0.001 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> | 649    | 1                           | 10   |
| Exp-02 | 75% 石英砂/25% 高岭土 | 7.01 | 7.16                                  | 0.01 mol·L <sup>-1</sup> NaCl+0.001 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> | 684    | 1                           | 10   |
| Exp-03 | 50% 石英砂/50% 高岭土 | 7.07 | 12.5                                  | 0.01 mol·L <sup>-1</sup> NaCl+0.001 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> | 562    | 1                           | 10   |
| Exp-04 | 100% 高岭土        | 6.98 | 18.5                                  | 0.01 mol·L <sup>-1</sup> NaCl+0.001 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> | 310    | 1                           | 10   |

注:从靠近阳极 3 cm 的部位投加 80 mL 浓度为 1 g·L<sup>-1</sup> 的纳米 Fe<sup>0</sup> 悬液,每天更换。

Note: Add dispersed nano Fe<sup>0</sup> (1 g·L<sup>-1</sup>, 80 mL) from about 3 cm distance from anode per day.

纳米 Fe<sup>0</sup> 投加点设置在靠近阳极 3 cm 的位置,这样可以避免阳极电解产生的 O<sub>2</sub> 和 H<sup>+</sup> 对纳米 Fe<sup>0</sup> 的溶解和腐蚀。另外,这个位置弱酸性的环境有利于纳米 Fe<sup>0</sup> 保持活性。电动过程中,从纳米材料投加点加入 80 mL 黄原胶(1 g·L<sup>-1</sup>)分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 溶液(1 g·L<sup>-1</sup>),每天更换。配制纳米 Fe<sup>0</sup> 悬液时,先在厌氧培养箱中用去氧水(加入背景电解质 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaCl+0.001 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>)配制 2 g·L<sup>-1</sup> 的纳米 Fe<sup>0</sup> 溶液,超声分散 30 min 后,迅速加入到同体积的 2 g·L<sup>-1</sup> 黄原胶溶液中,振荡 5 min 并超声 1 min 以保证混匀。最后制得 1 g·L<sup>-1</sup> 黄原胶分散的、浓度为 1 g·L<sup>-1</sup> 的纳米 Fe<sup>0</sup> 悬液,通过测定其 pH 为 6.79。电动过程中,记录电流和电渗流量的大小。试验结束时,将介质从阳极到阴极平均分成 4 部分(纳米投加池除外),分别标记为 S1、S2、S3 和 S4(如图 1 所示)。测定每部分介质的 pH、电导率以及总铁和二价铁含量。同时,采集 100% 高岭土处理中靠近投加口的 S2 部分样品,通过  $\mu$ -XANES(Micro X-ray Absorption Near Edge Structure, 微束 X 射线近边分析)测定并分析此处高岭土中铁的存在形态。

### 1.3 分析方法

样品 pH 和 EC 分别用 pH 计(上海雷磁仪器,型号 pHS-3B)和 EC 计(上海雷磁仪器,型号 DDS-11A)测定,土水比为 1:2.5<sup>[25]</sup>。电动过程中电流的变化采用万用表测定,电渗流量依据阴极电解液增加的体积计算得出。

样品中有效态二价铁和总铁的测定采用邻菲罗啉比色法<sup>[26]</sup>。具体方法是:称取 5 g 新鲜土样,加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(pH2.5)提取液 50 mL,摇匀,放置 5 min 后用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,吸取 5 mL 滤液到 25 mL 的比色管中,加 10% 的盐酸羟胺 0.5 mL,摇匀,持续作用数分钟后再加 0.1% 的邻菲罗啉 2.5 mL,用蒸馏水定容,放置 30 min 以上,然后用 1 cm 光径比色槽,在分光光度计上用波长 530 nm 比色。根据读取

的吸收值,从已绘制的 Fe 的工作曲线上,查得 Fe<sup>2+</sup> 浓度,最后测得的是总铁的浓度,不加盐酸羟胺的处理测得的是 Fe<sup>2+</sup> 的浓度。

$\mu$ -XANES 数据采集在中国科学院上海应用物理研究所上海光源(BL15U1)进行。分析环境为空气,入射 X 射线由波荡器产生,用 Si(111)单色器选取 18.1 keV 的 X 射线,经 K-B 镜聚焦 2  $\mu\text{m}$ ×3  $\mu\text{m}$  光斑,样品的扫描区间约为 0.2 mm×0.2 mm,扫描时间为 1 s,步长为 0.005 mm,用硅漂移单元探测器(SDD, Vortex)采集元素的特征 X 射线信号,用多通道分析器记录。通过 Igor 软件处理数据得到基于  $\mu$ -XRF(Micro X Ray Fluorescence, 微束 X 射线荧光分析)的样品中元素空间分布,找出 Fe 富集的两个区域(即 Hot spot 1 和 Hot spot 2)。在该两点处采集 Fe 的 K 边  $\mu$ -XANES 图谱,分析样品中目标元素富集区矿物的主要类型。选取六种标样,分别是纤铁矿(Lepidocrocite)、赤铁矿(Hematite)、针铁矿(Goethite)、磁铁矿(Magnetite)、6 边水铁矿(6-line-ferrihydrite)和 2 边水铁矿(2-line-ferrihydrite),对其进行主成分分析后,从中选出三种主成分(磁铁矿、6 边形水铁矿和 2 边水铁矿),通过用 Iffit 软件包中的 Sixpack(用于 PCA)和 Athena(用于图谱处理和 LCF)软件把样品的  $\mu$ -XANES 光谱拟合成标准光谱的线性组合,实验数据按一个理论模型拟合,并把计算的  $\mu$ -XANES 谱和实验数据进行比较,建立每个样品中铁不同形态的组成比例。

## 2 结果与分析

### 2.1 电动过程中电流和电渗流量的变化

电动过程中电流和电渗流量的变化如图 2 所示。各处理中,100% 石英砂处理(Exp-01)中电流强度最大,变化也最明显。投加纳米 Fe<sup>0</sup> 之后,电流出现规律性的波动,先逐渐上升至较大值(约 6 mA),然后逐渐降低到 2 mA 左右。电流的规律性波动说明加入的纳米 Fe<sup>0</sup> 溶解成 Fe<sup>2+</sup> 或 Fe<sup>3+</sup>,增加了溶液的离子强度,进

而提高了电流强度。混合介质的处理——75%石英砂/25%高岭土处理和50%石英砂/50%高岭土处理(Exp-02和Exp-03)中,电流强度均较小,第1d上升至较大值(约8.0 mA)之后,逐渐降低并稳定至较小值(2.5 mA),电流的波动也不明显。100%高岭土处理(Exp-04)的电流强度高于混合介质处理,试验开始时4h电流强度达到最大值12.8 mA后降低至最小值1 mA,试验后期逐渐升高至5.5 mA左右。这与高岭土较高的电导率有关。100%高岭土的电导率为 $18.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,远大于100%石英砂的电导率( $2.98 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),由于石英砂的缓冲能力较弱,阳极电解水产生的H<sup>+</sup>很容易进入到介质中,进而对纳米Fe<sup>0</sup>产生溶解和腐蚀,造成Exp-01中较大的电流波动。

电渗流量的变化如图2b所示,四个处理中电渗流的方向都是从阳极流向阴极。Exp-01中电渗流量最大,为728 mL,且电渗流速率在试验初期较大,达到 $200 \text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$ 。随着试验的进行,电渗流速率逐渐减小并趋于稳定。其电渗流的变化与试验装置的结构有关,试验装置中电解液通过四通道蠕动泵进入阳阴极电解池中。由于纳米材料投加池位于靠近阳极的位

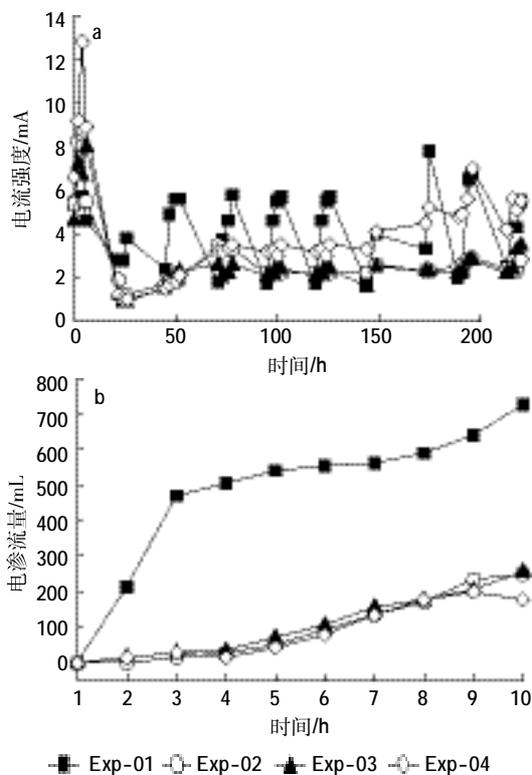


图2 电动过程中电流(a)和电渗流量(b)的变化

Figure 2 Variation of electric current intensity (a) and electroosmotic flow (b) at different time in various treatments (the positive value means the electroosmotic flow towards cathode)

置,因此土柱靠近阳极的阻力小于靠近阴极的阻力,石英砂孔隙比较大,阳极电解液更容易穿透石英砂进入阴极池。随着纳米Fe<sup>0</sup>的不断加入,纳米Fe<sup>0</sup>也在水力作用下向阴极迁移。在迁移的过程中,纳米Fe<sup>0</sup>不断溶解产生Fe<sup>2+</sup>或Fe<sup>3+</sup>,这些离子附着在石英砂表面,会降低其表面电荷,另外其生成的铁氧化物和羟基化合物也会降低石英砂的渗透性,因此电渗流速率呈现先增大后减小的趋势。加入高岭土的三个处理中电渗流变化趋势基本一致,试验结束时,电渗流量约为200 mL。Exp-03中的电渗流量略高于Exp-02和Exp-04。

## 2.2 pH和电导率

图3为电动试验结束后土柱各截面pH和电导率的分布。由于电动过程中电解水的作用会在阳极产生H<sup>+</sup>并在阴极产生OH<sup>-</sup>,这些离子随电子迁移进入土柱中,会使靠近阳极的pH降低,靠近阴极的pH升高。试验结束时,各处理中pH从阳极的3.5左右升高到阴极的7.0左右。Exp-01中靠近阳极S1部分的pH值为4.1,高于其他处理。这是因为石英砂的渗透性强,纳米Fe<sup>0</sup>很容易进入靠近投加点的S1部分,而阴极较低的pH有利于纳米Fe<sup>0</sup>的溶解( $2\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$

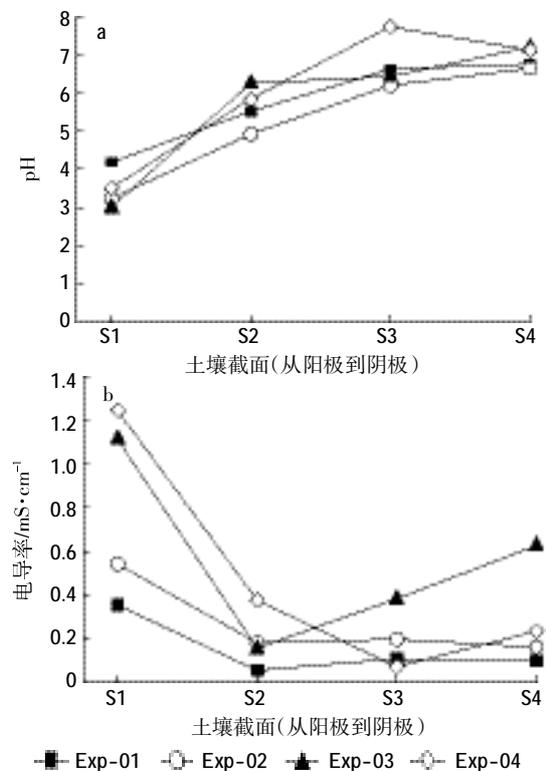


图3 电动后土壤各截面pH(a)和电导率(b)的分布

Figure 3 Soil pH (a) and electrical (b) conductivity in soil after electrokinetic treatments

$2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ), 其产生的  $\text{OH}^-$  抑制了阳极 pH 的降低。Exp-02 中的 pH 在 S2 和 S3 部分低于其他处理, 可能跟铁的迁移量较小有关。而 Exp-04 中, S3 部分的 pH 远远高于其他处理, 达到 7.7, 可能与铁迁移到这部分有关, 因为纳米  $\text{Fe}^0$  及  $\text{Fe}^{2+}$  的水解会产生  $\text{OH}^-$ , 升高体系的 pH。电导率的分布如图 3b 所示, 各处理中电导率呈现从阳极到阴极逐渐下降的趋势, 这与 pH 的变化趋势相反。Exp-01 中的电导率低于其他处理, 与石英砂本身较低的电导率 ( $2.98 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 有关。另外, 由于介质的孔隙较大, 大部分离子都迁移进入到电解液中, 导致石英砂各截面的电导率较低。Exp-04 中 S1 和 S2 部分的电导率高于其他处理, 则与高岭土本身较高的电导率 ( $18.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 有关。Exp-03 中 S3 和 S4 部分的电导率最高, 其原因有待进一步研究。

### 2.3 电动后介质中总铁和 $\text{Fe}^{2+}$ 的分布

电动处理后测定了介质各截面总铁和  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度(图 4)。四种介质中, 总铁的初始值分别为 9.06、9.33、9.60、 $10.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。从图 4a 可以看出, 铁的迁移量顺序为 Exp-01>Exp-04>Exp-03>Exp-02。Exp-01 中, 铁的迁移量高于其他处理, 主要与其较大的孔隙

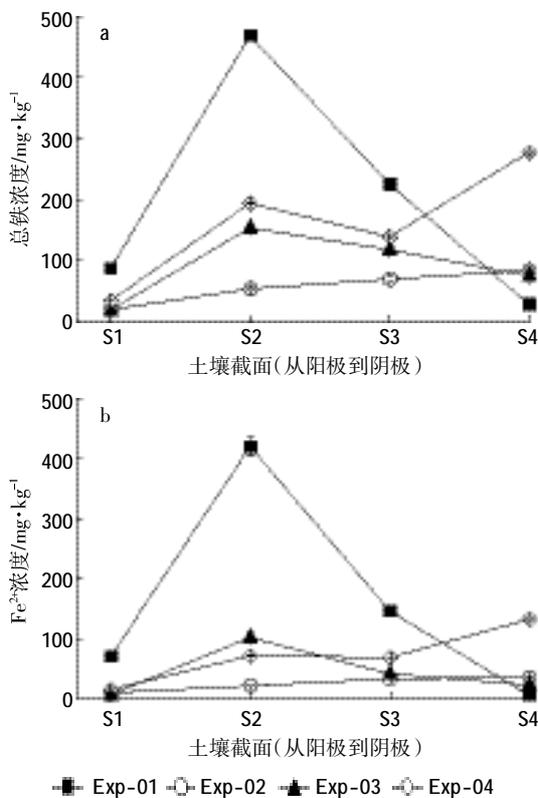


图 4 电动后土壤各截面总铁(a)和  $\text{Fe}^{2+}$ (b)浓度  
Figure 4 Total Fe(a) and  $\text{Fe}^{2+}$ (b) concentration in soil after electrokinetic treatments

和较高的电渗流量有关。纳米  $\text{Fe}^0$  在水力和电渗流的共同作用下很容易迁移进入石英砂中。在靠近阳极的 S1 部分, 总铁的含量为  $87.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 靠近投加点的 S2 部分总铁的含量最高, 达  $469 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 在 S3 和 S4 部分逐渐降低, 分别为  $226$ 、 $28.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这说明纳米  $\text{Fe}^0$  在水力和电场的作用下发生了向阴极迁移。大部分的铁在靠近投加点的 S2 部分积聚, 因为纳米  $\text{Fe}^0$  在迁移过程中容易发生溶解和腐蚀, 在较高的 pH 条件下会生成铁的氧化物或者羟基化合物, 这些化合物沉积在石英砂表面, 容易造成纳米  $\text{Fe}^0$  的吸附, 并且这些化合物的粒径大于纳米  $\text{Fe}^0$  的粒径, 会造成介质孔隙的堵塞<sup>[26]</sup>。Exp-04 中铁的迁移量要高于混合介质处理, 且铁迁移到靠近阴极的 S4 部分, S4 部分的铁浓度达到了  $277 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 远高于其他处理。图 5 是电动试验结束以后各处理的照片。从照片上也可以看出 Exp-04 较 Exp-02 和 Exp-03 介质有明显的变色, 说明铁迁移到了这部分。这与其较高的电流强度有关, 由于离子的电迁移速率与电流强度正相关, 较高的电流强度会促进铁离子从阳极向阴极移动。从  $\text{Fe}^{2+}$  的分布(图 4b)可以看出, Exp-01 中, 靠近投加口的 S2 部分的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度与总铁的浓度相当, 达到  $420 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 说明这部分铁都是以还原态( $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{Fe}^0$ )存在的。从图 5 也可以看出, Exp-01 中 S2 部分石英砂的颜色呈现黑色( $\text{Fe}^0$ )和蓝绿色( $\text{Fe}^{2+}$ )。在靠近阴极的 S4 部分,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度仅为  $5.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 远远低于总铁的  $28.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 说明大部分铁已经被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ 。这与图 5 (Exp-01)中 S4 部分蓝绿色的消失情况一致。而 Exp-04 中,  $\text{Fe}^{2+}$  所占的比例较低, 不及总铁浓度的一半, 说明大部分铁是以  $\text{Fe}^{3+}$  形态存在的。图 5 (Exp-04)中 S2、S3 和 S4 部分铁的颜色为黄色也说明纳米  $\text{Fe}^0$  发

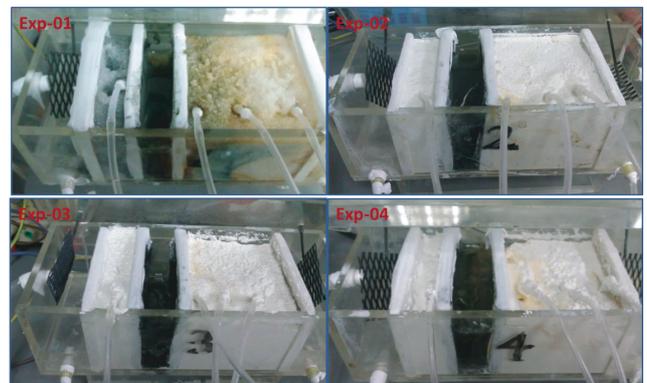


图 5 电动结束后各处理照片  
Figure 5 The photo of different mediums after electrokinetic treatments

生了溶解和氧化。以上结果表明,在电场作用下,纳米 Fe<sup>0</sup> 在高岭土中迁移时更容易被溶解和腐蚀。

新鲜的纳米 Fe<sup>0</sup> 通常含有 Fe<sup>0</sup> 内核和包被的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧化层<sup>[27-28]</sup>。纳米 Fe<sup>0</sup> 的氧化通常是从 Fe<sup>0</sup> 向 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 转化,通过 XANES 分析很容易判断<sup>[29-30]</sup>。为了考查纳米 Fe<sup>0</sup> 在电场中的存在状态(特别是高岭土中),选取 Exp-04 中靠近投加点的 S2 部分样品,对其做了  $\mu$ -Mapping, 得到了铁元素的空间分布图谱,如图 6 所示,可以看出铁元素的浓度较高且空间分布较均匀。选取其中的两个点(Hot spot 1 和 Hot spot 2)做了 Fe 的 K 边  $\mu$ -XANES 测定,如图 7 所示。结果表明: Hot spot 1 中铁的成分为 2 边水铁矿 81.0%、6 边水铁矿 10.6% 和磁铁矿 18.9%。Hot spot 2 的成分为 2 边水铁矿 15.0%、6 边水铁矿 57.3% 和磁铁矿 31.8%。成分分析进一步证实纳米 Fe<sup>0</sup> 在电动过程中很容易发生溶解和转化,其在高岭土中的迁移是以离子态进行的。

### 3 讨论

纳米 Fe<sup>0</sup> 除了具有较高的比表面积和反应活性外,还可以作为液体泥浆注入土壤和地下水中,但是由于布朗运动、铁的密度以及磁性引力因素的作用,

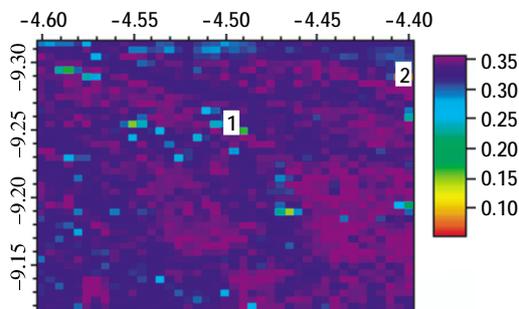


图 6 高岭土中 Fe 的  $\mu$ -Mapping 图谱  
Figure 6 Fe  $\mu$ -Mapping spectra of kaolin sample

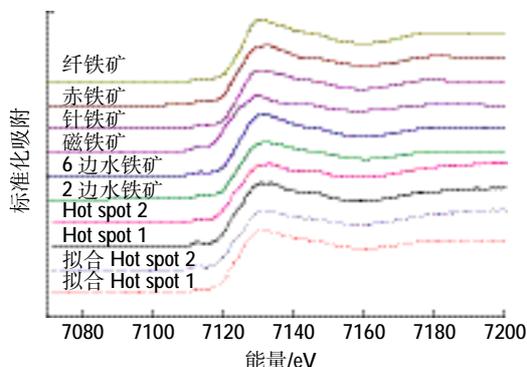


图 7 高岭土中 Fe 以及参照物 Fe 的 K 边  $\mu$ -XANES 谱  
Figure 7 Fe K-edge  $\mu$ -XANES spectra of kaolin sample

其在土壤中的迁移仍然受到限制。通过电场来驱动纳米 Fe<sup>0</sup> 在介质中的迁移,为其实际应用提供了可能性。电动强化纳米 Fe<sup>0</sup> 在不同介质中迁移行为的研究结果表明,纳米 Fe<sup>0</sup> 在石英砂中的迁移能力要强于高岭土,其在高岭土中的迁移是以离子态进行的。影响纳米 Fe<sup>0</sup> 在介质中迁移的因素有以下几点:

(1) 纳米 Fe<sup>0</sup> 在高浓度时的团聚作用。试验结果表明迁移进入介质中的纳米 Fe<sup>0</sup> 的量较少,大部分的纳米 Fe<sup>0</sup> 都集中在纳米材料投加池或者靠近纳米投加池的 S2 部分,主要是因为纳米 Fe<sup>0</sup> 的团聚作用。当纳米 Fe<sup>0</sup> 悬液浓度大于 1 g·L<sup>-1</sup> 时,更易发生团聚和沉淀。虽然在试验中每天向纳米投加池投加新鲜制备的黄原胶分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 悬液,但是当纳米 Fe<sup>0</sup> 的浓度高于可通过的孔体积时,部分纳米 Fe<sup>0</sup> 仍然会发生团聚和沉降。纳米 Fe<sup>0</sup> 团聚以后会形成比介质孔隙(特别是高岭土,其粒径范围在微米级)更大的团聚体,从而限制其在介质中的迁移。

(2) 纳米 Fe<sup>0</sup> 的快速溶解反应。试验结果中纳米 Fe<sup>0</sup> 在远离投加口的位置主要是以 Fe<sup>2+</sup> 或 Fe<sup>3+</sup> 存在,因为纳米 Fe<sup>0</sup> 能快速发生溶解反应 ( $2\text{Fe}^0 + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ), 其溶解产物(铁的羟基化合物或氧化物)的体积大于纳米 Fe<sup>0</sup> 的体积,这些溶解产物将会堵塞介质孔隙,进而形成更多的团聚物,限制其进一步向介质中移动。

(3) 纳米 Fe<sup>0</sup> 在黏土矿物上的沉积作用。相比于石英砂,纳米 Fe<sup>0</sup> 在高岭土中的迁移更困难。因为石英砂表面所带电荷较少,而黏土矿物表面电荷的异质性使纳米 Fe<sup>0</sup> 更容易在高岭土表面发生沉积,从而限制其迁移。

(4) 电解产生的离子强度的影响。在电动过程中,阳极电解不断产生 H<sup>+</sup>,其向阴极的迁移会造成介质溶液中离子强度的增加,使纳米 Fe<sup>0</sup> 发生团聚和溶解。另外,阴极电解产生的 OH<sup>-</sup> 向阳极移动也会造成纳米 Fe<sup>0</sup> 的钝化,在实际应用中应对阴极 pH 进行调控。

### 4 结论

通过对电场作用下分散的纳米 Fe<sup>0</sup> 在不同介质中的迁移行为研究,发现纳米 Fe<sup>0</sup> 在石英砂中的迁移高于加入高岭土的处理,大部分纳米 Fe<sup>0</sup> 集聚在靠近投加口的 S1 和 S2 部分,在远离投加口的 S3 和 S4 部分铁逐渐由 Fe<sup>2+</sup> 向 Fe<sup>3+</sup> 转化。100%高岭土中纳米 Fe<sup>0</sup> 的迁移能力强于混合介质处理,但大部分是以溶解态

向阴极迁移,  $\mu$ -XANES 的分析结果证实了电场驱动下高岭土中的铁主要以纤铁矿和磁铁矿形式存在。该研究结果说明电场驱动纳米  $\text{Fe}^0$  在高岭土中的迁移是以离子态进行的, 纳米  $\text{Fe}^0$  在低渗透性介质中的迁移仍然十分困难。

#### 参考文献:

- [1] Masciangioli T, Zhang W X. Peer reviewed: Environmental technologies at the nanoscale[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 102A-108A.
- [2] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5(3/4): 323-332.
- [3] Zhang W X, Elliott D W. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation[J]. *Remediation Journal*, 2006, 16(2): 7-21.
- [4] Elliott D W, Zhang W X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(24): 4922-4926.
- [5] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1309-1318.
- [6] Henn K W, Waddill D W. Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation: A case study[J]. *Remediation Journal*, 2006, 16(2): 57-77.
- [7] Wei Y T, Wu S C, Chou C M, et al. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study[J]. *Water Research*, 2010, 44(1): 131-140.
- [8] He F, Zhao D Y, Paul C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones[J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2360-2370.
- [9] Bennett P, He F, Zhao D Y, et al. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 116(1): 35-46.
- [10] Johnson R L, Nurmi J T, O'brien Johnson G S, et al. Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose-stabilized nano zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 1573-1580.
- [11] Comba S, Di Molfetta A, Sethi R. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 215(1/2/3/4): 595-607.
- [12] He F, Zhao D Y, Liu J, et al. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(1): 29-34.
- [13] Tiraferri A, Sethi R. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(3): 635-645.
- [14] Phenrat T, Liu Y, Tilton R D, et al. Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease  $\text{Fe}^0$  nanoparticle reactivity with TCE in water: Conceptual model and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1507-1514.
- [15] Comba S, Sethi R. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum[J]. *Water Research*, 2009, 43(15): 3717-3726.
- [16] Vecchia E D, Luna M, Sethi R. Transport in porous media of highly concentrated iron micro- and nanoparticles in the presence of xanthan gum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(23): 8942-8947.
- [17] Yang G C C, Hung C H, Tu H C. Electrokinetically enhanced removal and degradation of nitrate in the subsurface using nanosized Pd/Fe slurry[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, 43(8): 945-951.
- [18] Yuan S H, Long H Y, Xie W J, et al. Electrokinetic transport of CMC-stabilized Pd/Fe nanoparticles for the remediation of PCP-contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2012, 185: 18-25.
- [19] Jones E H, Reynolds D A, Wood A L, et al. Use of electrophoresis for transporting nano-iron in porous media[J]. *Ground Water*, 2011, 49(2): 172-183.
- [20] Chowdhury A I, O'carroll D M, Xu Y, et al. Electrophoresis enhanced transport of nano-scale zero valent iron[J]. *Advances in Water Resources*, 2012, 40: 71-82.
- [21] Reddy K R, Darko-Kagya K, Cameselle C. Electrokinetic-enhanced transport of lactate-modified nanoscale iron particles for degradation of dinitrotoluene in clayey soils[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(2): 230-237.
- [22] Gomesa H I, Dias-Ferreira C, Ribeiro A B. Electrokinetic enhanced transport of zero valent iron nanoparticles for chromium(VI) reduction in soils[J]. *Chemical Engineering*, 2012, 28: 102-108.
- [23] Wang D J, Zhang W, Hao X Z, et al. Transport of biochar particles in saturated granular media: effects of pyrolysis temperature and particle size[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 821-828.
- [24] Zhou D M, Wang D J, Cang L, et al. Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: Effects of pH and ionic strength[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(3): 491-503.
- [25] 鲁如坤. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [26] LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [27] Noubactep C, Caré S, Crane R. Nanoscale metallic iron for environmental remediation: Prospects and limitations[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(3): 1363-1382.
- [28] Nurmi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [29] Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1338-1345.
- [30] Waychunas G A, Apter M J, Brown Jr G E. X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: Near-edge structure[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1983, 10(1): 1-9.
- [31] Reinsch B C, Forsberg B, Penn R L, et al. Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3455-3461.