

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2020.099

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# Fe/Cu 双金属可渗透反应墙体系对 Cr(VI) 的去除研究

孙东<sup>1,3</sup>, 沈莉萍<sup>2</sup>, 张志鹏<sup>1,3</sup>, 熊亭亭<sup>2</sup>, 曹楠<sup>1,3</sup>, 龚正君<sup>2,3</sup>

(1. 四川省地质矿产勘查开发局 成都水文地质工程地质中心, 成都 610081; 2. 西南交通大学 地球科学与环境工程学院, 成都 611756; 3. 四川省环境保护地下水污染防治工程技术中心, 成都 610081)

**摘要:**基于零价铁可渗透反应墙技术,采用化学沉积法制备了 Fe/Cu 双金属颗粒材料,对 Fe/Cu 材料进行表征,发现其表现非均匀,化学组成为 Cu 涂覆在铁颗粒表面;通过静态试验系统地考察了反应温度、溶液 pH 值、平均流速、等温吸附、双金属材料与河砂的配比等条件对 Cr(VI) 去除效果的影响,同时调节进水流速,实现了动态试验的模拟。Cr(VI) 去除的静态试验表明,当  $m\text{Fe}:m\text{Cu}=10:2$ 、投加量 40 mg/mL、Cr(VI) 初始浓度 50 mg/L、pH=7.5、反应温度 298 K 时,对水中 Cr(VI) 的去除效果最佳,在反应 15 min 左右时,对 Cr(VI) 去除率高达 99.4%;动态试验表明,快流速组(104 mL/h)的 Cr(VI) 的平均吸附量为 0.869 mg/g,慢流速组(28 mL/h)的 Cr(VI) 平均吸附量为 0.920 mg/g,慢流速组的总吸附量较高。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合表明,该吸附反应属于单层吸附过程,且升温有利于该吸附反应的进行。实现了 Fe/Cu 双金属颗粒材料的制备,并对 Cr(VI) 有很好的去除效果,结合 PRB 技术,有望实现地下水等水体中 Cr(VI) 的有效去除。

**关键词:**铬; Fe/Cu 双金属; 静态试验; 动态试验; 可渗透反应墙

**中图分类号:** X52      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2096-6717(2020)06-0165-07

## Research on the removal of hexavalent chromium by iron-copper bimetallic permeable reactive barrier system

Sun Dong<sup>1,3</sup>, Shen Liping<sup>2</sup>, Zhang Zhipeng<sup>1,3</sup>, Xiong Tingting<sup>2</sup>, Cao Nan<sup>1,3</sup>, Gong Zhengjun<sup>2,3</sup>

(1. Chengdu Center of Hydrogeology and Engineering Geology, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Chengdu 610081, P. R. China; 2. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, P. R. China; 3. Engineering and Technology Center of Groundwater Pollution Control for Environmental Protection in Sichuan, Chengdu 610081, P. R. China)

**Abstract:** Based on the advantages of zero-valent iron permeable reactive barrier (PRB) technology, Fe/Cu bimetal materials were prepared by the chemical deposition method in this study. The Fe/Cu materials was non-uniform particles, and the chemical composition was Cu coated on the surface of iron particle. Through static test systematically examines the reaction temperature, solution pH, average flow velocity, isothermal adsorption, and of the ratio bimetallic material to river sand, etc, the effects of the Cr(VI)

**收稿日期:** 2020-05-05

**基金项目:** 国家自然科学基金(21777131); 四川省科技支撑计划(2018SZDZX0026)

**作者简介:** 孙东(1982-), 男, 高级工程师, 博士生, 主要从事地下水污染防治研究, E-mail: sundong2003@126.com。

龚正君(通信作者), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: gongzhengjun@126.com。

**Received:** 2020-05-05

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (No. 21777131); Science and Technology Department Foundation of Sichuan Province (No. 2018SZDZX0026)

**Author brief:** Sun Dong (1982-), senior engineer, PhD candidate, research interest: groundwater pollution prevention and control, E-mail: sundong2003@126.com.

Gong Zhengjun (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: gongzhengjun@126.com.

remove and adjust the water flow to realize the simulation of the dynamic test. Cr(VI) to remove the static experiments show that when the  $m\text{Fe}:m\text{Cu} = 10:2$ , dosing quantity of 40 mg/mL, Cr(VI) initial concentration was 50 mg/L,  $\text{pH}=7.5$ , temperature 298 K, the removal of Cr(VI) in water effect is best, in about 15 min reaction of Cr(VI) remove rate as high as 99.4%; Dynamic experiments show that the group velocities (104 mL/h) Cr(VI) adsorption amount to an average of 0.869 mg/g, slow velocity group (28mL/h) adsorption of Cr(VI) average of 0.920 mg/g, the total adsorption from the slow group velocity is higher. The results of the Langmuir model and Freundlich model show that the adsorption reaction belongs to the monolayer adsorption process, and the temperature rise is conducive to the adsorption reaction. This study realized the preparation of Fe/Cu bimetal, and the Cr(VI) has good removal efficiency, combining with PRB technology, to realize the groundwater water such as the effective removal and application of Cr(VI).

**Keywords:** chromium; Fe/Cu bimetal; static test; dynamic experiment; permeable reactive barrier

水中铬污染是当前亟待解决的环境问题。铬污染主要来源于铬盐生产、电镀、制革等工业废水及固体废弃物的排放<sup>[1]</sup>。地下水修复技术主要是异位修复技术(又称抽出处理技术)和原位处理技术,其中,可渗透反应墙(Permeable Reactive Barrier, PRB)相对异位修复技术不需要进行抽提和运输,减少了外源动力的输入,PRB技术主要通过活性材料墙体拦截污染物,并使污染物在反应墙内发生沉淀、吸附以及生化反应来去除或转化污染物<sup>[2]</sup>。反应墙的介质填料包括零价铁、微生物、碳纳米管等。其中,Fe<sup>0</sup>的可渗透反应墙(PRB)对重金属、氯代有机物、氨氮无机物等污染物均有良好的去除效果,且Fe<sup>0</sup>-PRB技术和污染物之间反应机理复杂,反应机理涵盖了物理、化学和生物作用<sup>[3]</sup>。研究表明,在Fe<sup>0</sup>颗粒表面镀上另一种还原电位高的金属(如Cu、Ni等)形成双金属颗粒后<sup>[4]</sup>,双金属颗粒在反应过程中充当原电池,电偶腐蚀会加快反应速率,形成的双金属体系可克服Fe<sup>0</sup>-PRB技术利用率低、易板结、易堵塞等缺陷<sup>[5]</sup>。笔者构建了Fe/Cu双金属体系,并实现了对Cr(VI)的有效去除。在静态试验系统优化反应条件的基础上,模拟了河砂和Fe/Cu双金属粒子作为PRB填料对水中Cr(VI)的去除的动态试验研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料及仪器设备

1.1.1 试验材料 工业级铁粉(99%)、河砂(粒度约为0.2~0.6 mm)、储液袋、液体输送管、有机玻璃柱、五水合硫酸铜、丙酮、二苯碳酰二肼、乙二胺四乙

酸二钠、硫酸、磷酸、铬酸钾、硫酸钠等,所有化学试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

1.1.2 仪器设备 扫描电子显微镜(SEM)(JSM-7500F,日本电子公司)用于观察双金属颗粒表面形貌;能量色散型X射线荧光仪(EDX-7000,日本岛津公司)用于检测材料元素组成;紫外可见分光光度计(UV-8000,上海元析仪器有限公司)用于六价铬离子浓度的测定;电动搅拌器(驰久D2004W,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)用于搅拌溶液加快反应速度;酸度计(雷磁pHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司)用于测定溶液的酸碱度等。

### 1.2 Fe/Cu 双金属材料制备

称取一定质量的CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O放入烧杯溶于200 mL去离子水中,将8 g铁粉加入CuSO<sub>4</sub>溶液中,搅拌至溶液蓝色消失,使Cu<sup>2+</sup>完全发生置换反应,获得Fe/Cu双金属材料;然后依次用去离子水和乙醇多次清洗双金属材料;最后将洗净后的材料置于干燥箱中在313 K下烘干,可得Fe/Cu双金属颗粒。

### 1.3 试验方法

1.3.1 静态吸附试验方法 在静态吸附试验中采用单因素试验的方法考察双金属材料的Cu负载率、吸附剂投加量、Cr(VI)初始浓度、溶液pH和反应温度这5个因素对Cr(VI)吸附效果的影响,溶液中Cr(VI)的浓度采用国标法(GB 7467—87)标准。

1.3.2 动态吸附试验方法 根据静态吸附试验筛选出的最佳条件,将河砂与双金属粒子按一定体积比装柱,如图1所示。试验在高为320 mm的反应柱中进行,反应柱自上而下第1层是厚40 mm的粗

砂(粒径小于 2 mm),主要起过滤、缓冲的作用;第 2 层为 40 mm 厚的双金属颗粒,去除掉水中 Cr(VI);第 3 层为 100 mm 厚的细砂(粒径小于 1 mm),用于模拟含水层,同时对第 2 层的出水起到缓冲和过滤的作用;第 4 层是厚 20 mm 的双金属颗粒,是对水中 Cr(VI)的进一步去除;最后是厚 120 mm 的细砂,对第 4 层出水再次进行净化,同时保护出水装置。反应柱上方是一个 1 500 mL 储液袋,装着 25 mg/L Cr(VI)污染水样。通过利用流速控制器控制流速,待出水流速稳定后(约 1.5 h)开始计时,每隔一段时间在出水口取样测定其 Cr(VI)浓度,同时定期测量出水体积。

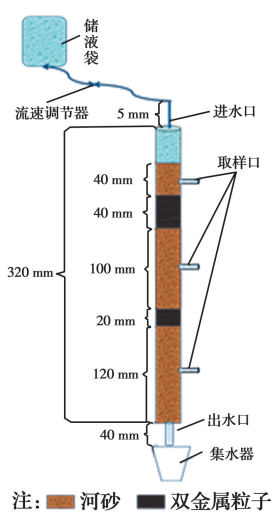


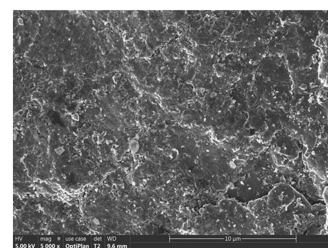
图 1 装置设计图

Fig. 1 The picture of device design

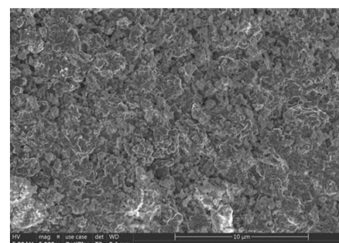
## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe/Cu 双金属材料表征

用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散型 X 射线荧光分析(EDX)对 Fe<sup>0</sup>、Fe/Cu 双金属颗粒和反应后的 Fe/Cu 双金属颗粒的表面元素组成和形貌进行了表征,结果如图 2、图 3 所示。从图中可以看出,Fe<sup>0</sup> 颗粒的形貌不均匀,颗粒表面仅观察到 Fe(99.45%)、Mn(0.45%)和 Cr(0.01%)3 种元素。而试验制备的 Fe/Cu 双金属颗粒表面有大量规则晶体,晶体堆积起来大大增加了 Fe/Cu 双金属粒子的比表面积,具有更多的空隙。并且制备的 Fe/Cu 双金属粒子主要由 Cu(73.49%)、Fe(26.27%)、Mn(0.20%)和 Cr(0.04%)组成,表明成功制备了 Fe-Cu 双金属粒子,而且铁颗粒表面生长了许多铜晶体。



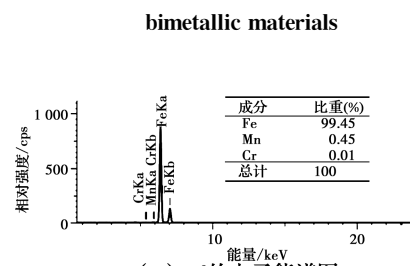
(a) Fe<sup>0</sup>材料表面形貌



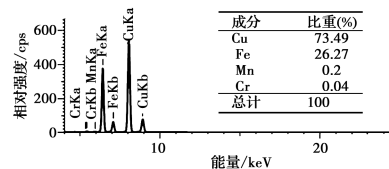
(b) Fe/Cu 双金属材料表面形貌

图 2 Fe<sup>0</sup>、Fe/Cu 双金属材料的 SEM 图

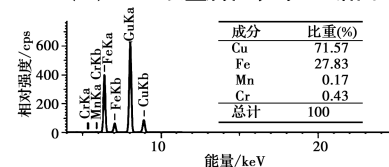
Fig. 2 SEM characterization of Fe<sup>0</sup> and Fe/Cu



(a) Fe<sup>0</sup>的电子能谱图



(b) Fe/Cu 双金属粒子的 EDX 谱图



(c) 反应后 Fe/Cu 双金属粒子的 EDX 谱图

图 3 Fe<sup>0</sup>、Fe/Cu 双金属材料的 EDX 谱图

Fig. 3 EDX spectra of Fe<sup>0</sup> and Fe/Cu bimetallic materials

### 2.2 Fe/Cu 双金属颗粒对 Cr(VI) 的去除效果的影响

#### 2.2.1 Cu 负载率对 Cr(VI) 的去除效果的影响

Cao 等研究发现<sup>[6]</sup>,双金属系统中污染物的减少主要发生在过渡金属添加剂的表面。试验考察了不同 Cu 负载率对 Cr(VI) 吸附性能的影响。试验中 Fe/Cu 颗粒投加量为 80 mg/mL、搅拌速度为 600 rpm、100 mL Cr(VI) 初始浓度 50 mg/L、初始 pH 值 7.5、温度 298 K,反应时间设为 40 min。如图 4 所示,

Fe/Cu 双金属颗粒对 Cr(VI) 的去除效果随着 Cu 负载的增加而增加,且当  $m\text{Fe}:m\text{Cu}=10:2.5$  时,仅需 6 min 实现吸附平衡;当  $m\text{Fe}:m\text{Cu}=10:2$  时,仅需 8 min 实现吸附平衡,综合考虑成本和吸附效果等因素,选择  $m\text{Fe}:m\text{Cu}=10:2$  的 Fe/Cu 材料进行后续研究。

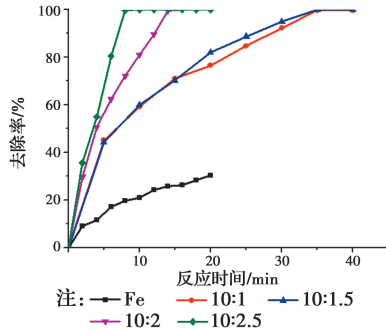


图 4 Fe/Cu 比率对 Cr(VI) 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of Fe/Cu ratio on Cr(VI) removal efficiency

2.2.2 Fe/Cu 材料投加量对 Cr(VI) 去除效果的影响 Fe/Cu 双金属材料( $m\text{Fe}:m\text{Cu}=10:2$ )投加量梯度设为:20、40、60、80 mg/mL,反应时间 20 min,其他条件与 2.2.1 节相同。由图 5 可知,随着 Fe/Cu 双金属颗粒用量的增加,Cr(VI) 的去除率也增加。当投加量为 40 mg/mL 时,16 min 内溶液中的 Cr(VI) 几乎被全部去除;当投加量为 60 mg/mL 时,在 8 min 内 Cr(VI) 几乎被全部去除,综合考虑吸附效果和成本等因素,拟选择 40 mg/mL 的投加量进行后续研究。

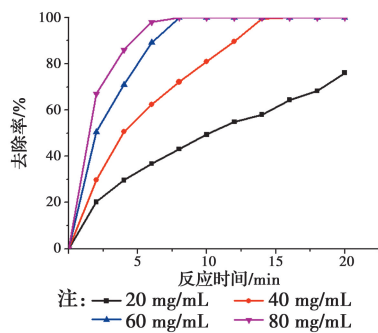


图 5 材料投加量对 Cr(VI) 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of Fe/Cu dosage on Cr(VI) removal efficiency

2.2.3 Cr(VI) 初始浓度对 Cr(VI) 去除效果的影响 Cr(VI) 初始浓度:25、50、75、100 mg/L,双金属粒子投加量 40 mg/mL,其他试验条件与 2.2.1 节相同。由图 6 可知,初始浓度为 25、50、75 mg/L 的 Cr(VI) 的去除率均比 100 mg/L 时高,且 50 mg/L

和 75 mg/L 时其去除率相差不大,但 75 mg/L 和 100 mg/L 时的差别较明显。推测初始浓度过高会使双金属材料的吸附活性降低,考虑到本研究的合理性和经济性,选择 50 mg/L 原 Cr(VI) 溶液进行后续研究。

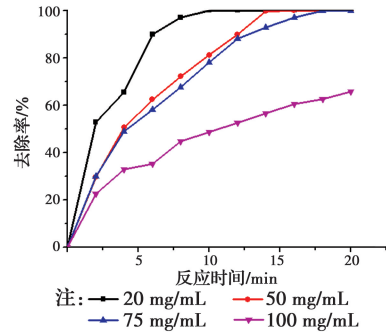


图 6 初始浓度对 Cr(VI) 去除效果的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration on Cr(VI) removal efficiency

2.2.4 溶液 pH 值对 Cr(VI) 去除效果的影响 用 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值在 3.5~8.5,其他试验条件保持不变。图 7 显示溶液初始 pH 对 Fe/Cu 双金属颗粒去除 Cr(VI) 效果的影响。在一个宽 pH 值范围(3.5~8.5),Fe/Cu 双金属颗粒对 Cr(VI) 的去除效率在 12 min 内为 85.1%,在酸性条件下 Cr(VI) 的去除效率比碱性和中性条件下好。同样,Fu 等<sup>[7]</sup>发现 Fe/Al 双金属体系在宽 pH 范围(3~9)内能很好地去除 Cr(VI),因此,选择近中性的反应环境。

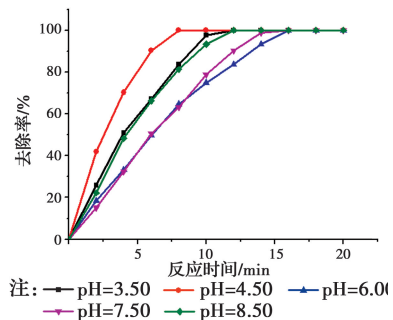


图 7 溶液 pH 对 Cr(VI) 去除效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on Cr(VI) removal efficiency

2.2.5 反应温度值对 Cr(VI) 去除效果的影响 反应温度为 288~318 K,其他试验条件保持不变。由图 8 可知,Fe/Cu 双金属颗粒对 Cr(VI) 的去除率随反应温度呈正向趋势。当环境温度从 288 K 提高到 318 K 时,材料对 Cr(VI) 的吸附效果越来越好,对 Cr(VI) 的去除率从 80.8% 提高到 100%,因此,反应

温度在促进反应动力学的方面起着一定的作用。其中,温度在 288~308K 时其去除率相差不大,318 K 时的去除效果要明显的优于其他 3 组,但考虑到方法的应用推广,后续采用常温条件进行研究。

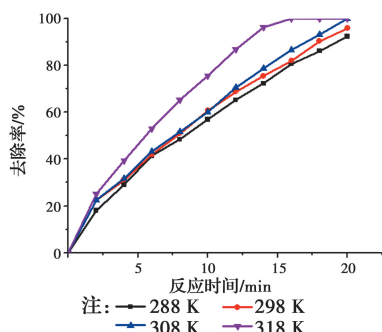


图 8 不同反应温度下 Cr(VI) 去除效果的影响  
Fig. 8 Effect of reaction temperature on Cr(VI) removal efficiency

### 2.3 吸附机理探究

2.3.1 等温吸附 在等温吸附过程中,两相在一定温度下充分接触,当吸附速度和解吸速度相等,且一相中吸附质浓度不再改变时,达到吸附平衡。恒温条件下固体表面发生的吸附反应,常用 Langmuir 和 Freundlich 模型来表征其吸附量和溶质平衡浓度的关系<sup>[8]</sup>。

Langmuir 模型能够较好描述低、中浓度范围内的吸附等温线,当吸附质浓度较高,甚至接近饱和浓度时,该方程会产生偏差<sup>[9]</sup>。其线性化形式即对数形式见式(1)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_F Q^0} \quad (1)$$

式中: $Q^0$  为每克吸附剂所吸附溶质的极限值,表示单分子层饱和吸附量,mg/g; $K_F$  为与温度、吸附过程焓变有关的常数。

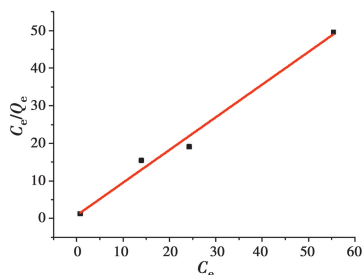


图 9 Langmuir 等温吸附模型

Fig. 9 Langmuir isothermal adsorption model

根据图 9,Langmuir 方程线性拟合式见式(2)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = 0.8693 C_e + 0.8586 \quad (2)$$

单分子层饱和吸附量  $Q^0 = 1.150$  mg/g, 常数  $K_F = 1.012$ 。其相关系数  $R^2 = 0.982$ , 线性关系良好,可以较好地描述 Fe/Cu 双金属粒子对 Cr(VI) 的等温吸附特征。这说明该吸附属于单层吸附行为,也就是说,吸附在 Fe/Cu 双金属粒子表面上的 Cr(VI) 不受作用力,Cr(VI) 均匀地吸附在双金属粒子的表面。

Freundlich 模型是假设固体表面非动态多层吸附和非均匀离子吸附(物理吸附)的经验式<sup>[10]</sup>。线性化形式(对数形式)见式(3)。

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_L \quad (3)$$

式中: $Q_e$  为平衡吸附容量,mg/g; $C_e$  为 Cr(VI) 的平衡浓度,mg/L; $K_L$  为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数; $n$  为与温度等因素有关的常数,通常  $n > 1$ 。

根据图 10, Freundlich 模型的线性拟合式见式(4)。

$$\lg Q_e = 0.16005 \lg C_e - 0.1937 \quad (4)$$

其相关系数  $R^2$  仅为 0.789,不能较好地描述 Fe/Cu 双金属粒子对 Cr(VI) 的等温吸附特征,说明该吸附不属于多层物理吸附行为。

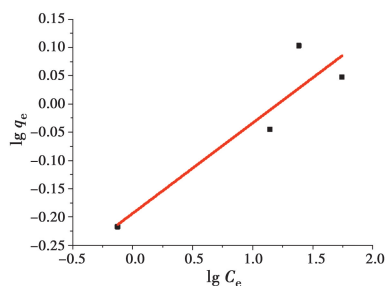


图 10 Freundlich 等温吸附模型

Fig. 10 Freundlich isothermal adsorption model

2.3.2 吸附热力学 根据热力学方程计算得到 Cr(VI) 的吸附热力学参数,分析温度对 Fe/Cu 双金属材料吸附 Cr(VI) 的影响,如表 1 所示。吸附过程为吸热过程,Cr(VI) 从溶液中转移到吸附剂表面,即 Fe/Cu 双金属材料对 Cr(VI) 的吸附过程是自发进行的不可逆过程;Fe/Cu 双金属对水中 Cr(VI) 的去除效果随着温度的升高而增大,温度越高,自发趋势越强,可见升高温度有利于该吸附反应的进行<sup>[11]</sup>;但低温条件下 Cr(VI) 被吸附到 Fe/Cu 双金属材料

表面后运动受到限制,不如在水溶液中自由,较高温下的吸附过程混乱度较大,固液界面无序,可能与升温更有利于 Fe/Cu 双金属吸附 Cr(VI)有关<sup>[12]</sup>。

表 1 热力学相关参数

Table 1 Thermodynamic correlation parameter

T/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1})$	$T\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
298	-0.003 0	6.498	0.022	6.501
308	-0.003 1	8.134	0.026	8.137
318	-0.003 2	10.580	0.033	10.583

## 2.4 PRB 动态柱试验

2.4.1 平均水流速度对 PRB 动态柱中 Cr(VI) 去除效果的影响 根据 1.3.2 节进行动态试验,主要探究进水流速在 Fe/Cu 双金属粒子对模拟含 Cr(VI) 废水的影响。监测水样流出时间和体积求得出水速度,并检测出水的 Cr(VI) 浓度,试验结果如图 11 所示。

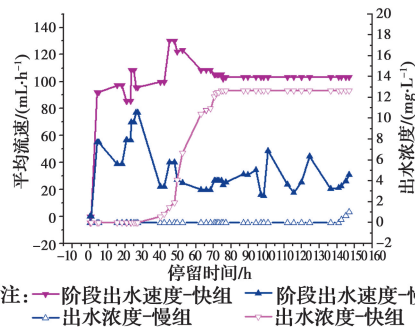


图 11 动态反应柱出水平均流速及不同停留时间出水 Cr(VI) 浓度

Fig. 11 Dynamic reaction column average flow velocity and water retention time Cr(VI) concentration in the water

快速组的出水样品数量为 30,前 42 h 的水样未检出 Cr(VI),之后水样的 Cr(VI) 越来越高,最后浓度为 12.71 mg/L。总进水量为 4 509 mL, Cr(VI) 检出前的水样体积为 3 871 mL,检出后的水样体积为 638 mL,平均出水速度为 104 mL/h,对 Cr(VI) 的平均去除量为 0.869 mg/g。慢流速组的出水样品数量为 45,最后 Cr(VI) 浓度为 1.025 mg/L。总进水量为 4 509 mL, Cr(VI) 检出前的水样体积为 4 348 mL,检出后的水样体积为 161 mL,平均出水速度为 28 mL/h,对 Cr(VI) 平均去除量为 0.920 mg/g,慢流速组的总吸附量较高,吸附性能较强。通过两组对照试验发现,污染水体通过反应介质的流速越

慢,反应越充分。

在一定的初始浓度下,可以通过调节流速来使出水达到排放标准。此外,地下水 PRB 原位修复技术的装置不但需要考虑进水量,还应该充分考虑流经屏障后的出水速度,也就是地下水渗流速度。在一定程度上,很可能由于反应介质的水力性能差而导致出水速度极慢,进而影响到地下水环境的稳定。

2.4.2 水力停留时间对 PRB 动态柱中 Cr(VI) 去除效果的影响 微生物在 PRB 技术修复地下水的过程中起着积极的作用。Phillips 等<sup>[13]</sup>的研究表明,微生物主要分布在反应进水区,也就是试验进水口及填料的第一层。由于入口处沉淀堆积导致驻留时间延长,且该区域中有机物降解产物浓度较高,为微生物的繁殖提供了有利的环境。此外,污水在反应柱中的水力停留时间对微生物去除污染物有非常重要的影响。水力停留时间 (Hydraulic Retention Time, HRT) 是指待处理污水在反应柱中的平均停留时间,也就是污水与微生物在反应柱中的平均反应时间<sup>[14]</sup>。从图 11 中可以看出,水流速度越慢,水力停留时间越长,截留的污染物越多,去除效率越高;但在实际应用中,如果水流速度慢,水力停留时间过长,会导致大量的污染物或者悬浊物被截留在滤料表层,反应柱内部则截留的较少,会影响装置的孔隙率并导致各区域间的污染负荷不一。

## 3 结论

通过简单的置换反应制得了 Fe/Cu 双金属材料,并运用 Fe/Cu 双金属 PRB 体系去除水中 Cr(VI)。静态和动态试验研究结果表明,Cu 涂覆层有利于形成 Fe/Cu 电偶腐蚀和钝化层的连续活化,提高了双金属粒子的活性,升温有利于该吸附反应的进行,该吸附体系符合 Langmuir 模型,属于单层吸附过程,单分子层饱和吸附量  $Q^0 = 1.150 \text{ mg/g}$ 。此外,Fe/Cu 双金属材料对溶液中 Cr(VI) 的吸附过程是自发进行的不可逆过程,且升温有利于该吸附反应的进行,温度为 318 K 时去除率在 99% 以上。采用动态试验模拟了流动水样中 Cr(VI) 的去除,表明流速较慢(平均出水速度为 28 mL/h)的条件下, Cr(VI) 吸附效果更好(平均去除量为 0.920 mg/g)。总体而言,Fe/Cu 双金属体系可以有效解决 PRB 技术的局限,并可用于水中 Cr(VI) 的去除。

## 参考文献:

- [1] TIWARI A K, ORIOLI S, DE MAIO M. Assessment of groundwater geochemistry and diffusion of hexavalent chromium contamination in an industrial town of Italy [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 225: 103503.
- [2] 杜连柱, 张兰英, 刘娜, 等. 可渗透反应墙对地下水中多氯联苯的处理 [J]. *环境化学*, 2007, 26(4): 499-503.  
DU L Z, ZHANG L Y, LIU N, et al. Treating polychlorinate biphenyl in groundwater with permeable reactive barrier [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(4): 499-503. (in Chinese)
- [3] HAN Z Y, WEI X B, DU W B. Iron filings as PRB media regression analysis of remediation of chromium-contaminated groundwater [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 864/865/866/867: 1178-1182.
- [4] ZHANG Y T, JIAO X Q, LIU N, et al. Enhanced removal of aqueous Cr(VI) by a green synthesized nanoscale zero-valent iron supported on oak wood biochar [J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125542.
- [5] 刘晓丹, 何雅莉, 徐从斌, 等. 多硫化物原位修复地下水中六价铬污染柱实验模拟 [J]. *环境工程学报*, 2020, 41: 1-10.  
LIU X D, HE Y L, XU C B, et al. Experimental simulation of hexavalent chromium column in groundwater remediation with polysulfide in situ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 41: 1-10. (in Chinese)
- [6] CAO J, XU R F, TANG H, et al. Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(11): 2336-2341.
- [7] FU F L, CHENG Z H, DIONYSIOU D D, et al. Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range: Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 298: 261-269.
- [8] ZHENG Z H, YUAN S H, LIU Y, et al. Reductive dechlorination of hexachlorobenzene by Cu/Fe bimetal in the presence of nonionic surfactant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 895-901.
- [9] LAI B, ZHANG Y H, CHEN Z Y, et al. Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 816-830.
- [10] DANISH M, GU X G, LU S G, et al. Efficient transformation of trichloroethylene activated through sodium percarbonate using heterogeneous zeolite supported nano zero valent iron-copper bimetallic composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 396-407.
- [11] BRASFIELD S J, CWIERTNY D M, LIVI K, et al. Influence of transition metal additives and temperature on the rate of organohalide reduction by granular iron: Implications for reaction mechanisms [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 76(3/4): 348-356.
- [12] 肖静, 田凯勋, 高怡. 载铁活性炭吸附剂的制备及除砷(Ⅲ)性能研究 [J]. *工业水处理*, 2012, 32(11): 28-32.  
XIAO J, TIAN K X, GAO Y. Research on the preparation of iron-containing activated carbon adsorbent and its As(Ⅲ)/removing capacity [J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(11): 28-32. (in Chinese)
- [13] PHILLIPS D H, VAN NOOTEN T, BASTIAENS L, et al. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 3861-3869.
- [14] ZHANG Z Y, GAO T T, SI S X, et al. One-pot preparation of P(TA-TEPA)-PAM-RGO ternary composite for high efficient Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 207-216.

(编辑 章润红)