

高活性多羟基结构态亚铁 FHC(Cl⁻) 去除 Se(IV) 的性能与机制

张勇^{1,2}, 付茂², 吴德礼¹, 张亚雷¹

(1. 同济大学污染控制与资源化利用国家重点实验室, 上海 200092;
2. 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001)

摘要 通过慢速滴定法合成了高活性的多羟基结构亚铁 FHC(Cl⁻), 对 FHC(Cl⁻) 去除 Se(IV) 的动力学进行了研究, 并对体系中的投加量、pH 值、溶解氧和氯化钠浓度进行了响应面分析. 研究表明, FHC(Cl⁻) 去除 Se(IV) 的表观速率常数 $k_{obs} = 0.60 \text{ min}^{-1}$, 约为纳米零价铁的 4 倍和零价铁的 16 倍. 由 Box-Behnken 设计拟合得出响应值对编码自变量的二次多项回归方程为 $Y(c/c_0) = 0.14 - 0.20A + 0.017B - 0.27C - 0.019D - 0.047AB - 0.095AC + 0.13AD - 0.010BC - 0.082BD + 0.33A^2 + 0.023B^2 + 0.097C^2 + 0.065D^2$, 最优条件为: FHC(Cl⁻) 投加量 98 mg/L, 溶液的 pH=7.5, 氯化钠浓度 1 mmol/L, 体系为封闭. 产物 XPS 分析结果表明, Se(IV) 最终被 FHC(Cl⁻) 还原为 Se(0) 或 Se(-II).

关键词 反应动力学; 高活性; 还原; 响应面法; X 射线光电子能谱

中图分类号 O641; O613.52 **文献标志码** A

硒是人体必不可少的一种营养元素, 其利用安全范围狭窄, 人体每天摄入硒量 < 40 μg 为缺食性营养不良, 摄入量 > 400 μg 表现为毒性^[1,2]. 硒因具有较狭窄的可利用范围而受到了密切关注和控制. 水体中硒超标的重要原因是石油、矿业开采及炼铜等含硒工业废水污染^[3]. 我国规定饮用水中硒含量不超过 10 μg/L. 在水体中 Se(IV) 的溶解态主要为 SeO_3^{2-} , HSeO_3^- 及 $\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq})$ ^[4]. 铁基矿物材料在硒去除方面已有很多研究, 但也存在诸多缺陷, 如零价铁和纳米零价铁去除污染物的速率较慢^[5,6], 表面易形成致密氧化膜致使反应活性降低, 且纳米零价铁的合成成本较高. 关于 Fe(II)-硫化物(黄铁矿、磁黄铁矿)、磁铁矿、菱铁矿及绿锈等矿物在亚硒酸阻滞方面已有广泛研究^[7-11], 但这些矿物缺乏足够量的二价铁, 在硒阻滞的过程中还原能力有限. 如绿锈是层状双金属氢氧化物(LDH)^[12], 结构为 $[\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+}[(x/n)\text{A}^{n-} \cdot (mx/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, 骨架主要由 Fe(II) 和 Fe(III) 的双金属体系构成. 绿锈的结构决定其阻滞机理主要以物理吸附去除(离子交换、离子共存)为主, 反应最终产物稳定性较差, 易导致硒的脱附造成二次污染. 为阻滞还原水中的硒(IV), 吴德礼等^[13] 合成一种多羟基结构态亚铁 [Ferrous hydroxides complex, FHC(Cl⁻)], 其结构以结构态 Fe(II) 为主, 结构主架随 pH 值变化而变化 [如 FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^+$], 未完全氧化的产物由带正电荷的氢氧化物层 $[\text{Fe}_{2x}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{(4x-2y+6)} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(2y-2)}]^{2y+}$ 与带负电荷的阴离子 A^{n-} 及水分子交替结合组成. 图 1 为不同 pH 值下结构态 Fe(II) 在水溶液

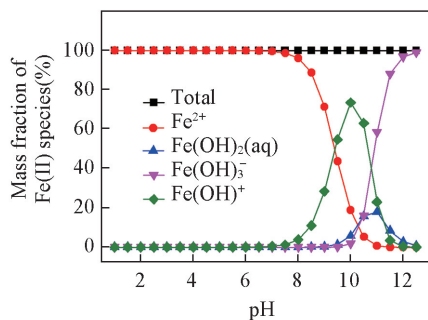


Fig.1 Speciation of Fe(II) in solution as a function of pH

收稿日期: 2016-11-07. 网络出版日期: 2017-04-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51278356, 41572211)资助.

联系人简介: 张亚雷, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事污水处理资源化能源化、新型环境功能材料在环境治理中的应用及村镇饮用水集成设备开发研究. E-mail: zhangyalei@tongji.edu.cn

中的存在形态分布图. 由于 FHC(Cl⁻)结构中含有足量的 Fe(II), 故可作为阻滞还原亚硒酸根的理想材料. 本文通过慢速滴定法合成了高活性的多羟基结构态亚铁 FHC(Cl⁻). 从 FHC(Cl⁻)去除 Se(IV)的动力学以及响应面分析得出 FHC(Cl⁻)去除 Se(IV)的优化条件. 采用光电子能谱(XPS)对产物价态进行分析, 研究了硒(IV)的去除机理, 为含硒废水处理提供了理论参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四水氯化亚铁、盐酸和氢氧化钠均为分析纯, 购于上海国药集团有限公司.

720ES 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国安捷伦科技公司); Escalab 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 日本岛津公司); 雷磁 PHS-2F 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); Mill-Q 超纯水仪(美国密理博公司).

1.2 实验过程

亚硒酸废水配制: 使用超纯水配制初始浓度为 500 mg/L 的亚硒酸储备液并用棕色瓶贮存.

FHC(Cl⁻)的制备: 称取一定量 FeCl₂·4H₂O 溶于脱氧后的超纯水里, 搅拌溶解并滴加氢氧化钠溶液, 调节 Fe(II)与 OH⁻的摩尔比为 1:1, 搅拌混合均匀, 得到 0.1 mol/L 的 FHC(Cl⁻)(以亚铁计).

取 80 mL 含硒水样至 100 mL 厌氧瓶, 通高纯氮气 30 min 去除溶解氧(未特别注明的水均为脱氧超纯水), 加入 FHC(Cl⁻)混合液, 在无氧的条件下进行充分搅拌, 通过 0.22 μm 滤膜过滤, 定容, 用于 ICP-AES 测定. XPS 分析样品制备: 分别在 pH = 5.5, 7.5 和 9.5 条件下, 接触反应时间为 60 min, 去除溶解氧, 最终溶液体积为 80.00 mL. 样品反应后冷冻干燥 24 h, 然后进行 XPS 分析测试. 分析条件为铝/镁靶, 高压 14.0 kV, 功率 300 W, 通能 93.9 eV. 在 0~1200 eV 范围内进行全扫描, 而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱, 以 C_{1s} = 284.6 eV 为基准进行结合能校正.

2 结果与讨论

2.1 FHC(Cl⁻)去除 Se(IV)反应动力学

由图 2 可见, 112 mg/L 的 FHC(Cl⁻)(以亚铁计)可以在 10 min 内将约 20 mg/L Se(IV)去除完全,

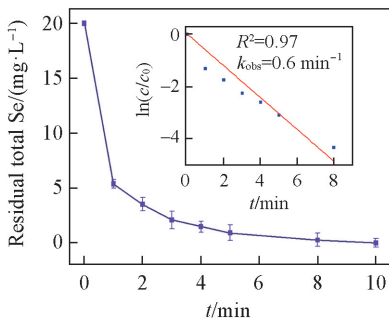


Fig.2 Residual total vs. time of Se(IV) removal by FHC(Cl⁻)

Inset: fitting results using with first order kinetic model. Initial

[Se(IV)] = 20 mg/L, FHC(Cl⁻) dosage = 112 mg/L, pH = 7.5.

利用准一级动力学方程对实验结果进行拟合, 准一级动力学方程如下:

$$V = dc/dt = k_{\text{obs}}c \quad (1)$$

式中, V 为去除速率 ($\text{mg/L} \cdot \text{min}$), k_{obs} 为表观反应速率常数 (min^{-1}), c 为液相中 Se(IV) 的浓度 (mg/L).

将式(1)积分得到:

$$\ln(c/c_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (2)$$

反应物半衰期 $t_{1/2} = \ln 2/k_{\text{obs}}$. 通过 $\ln(c/c_0)$ 对 t 的线性回归关系拟合得到反应速率常数. 从拟合结果得知该反应的速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.60 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 1.16 \text{ min}$. 纳米零价铁 ($n\text{ZVI}$ 投加量为 0.10 g/L , $\text{pH} = 7$) 和零价铁 Se(IV) (ZVI 投加量为 1 g/L , $\text{pH} = 7$, 有氧条件下) 去除 Se(IV) 的 k_{obs} 和 $t_{1/2}$ 分别为 $k_{\text{obs}} = 0.15 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 4.65 \text{ min}$ 和 $k_{\text{obs}} = 0.04 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 18.50 \text{ min}$ ^[14,15]. 结果表明, FHC(Cl⁻) 去除 Se(IV) 的反应速率大于零价铁和纳米零价铁, 原因可能是多羟基结构态亚铁克服了零价铁或纳米零价铁在去除 Se(IV) 过程中的核壳钝化, 零价铁表面会形成氧化层 Fe₃O₄ 和 FeOOH^[16,17], 阻碍核中 Fe⁰ 电子向表层传递, 从而阻碍反应进一步的发生.

2.2 响应面法优选 FHC(Cl⁻)去除 Se(IV)的条件

2.2.1 响应面分析因素水平的选取 为了考察各因素对 FHC(Cl⁻)去除 Se(IV)效果的影响, 根据

Box-Behnken 设计原理^[18], 选择以下 4 个因素: 溶液 pH 值(A)、氯化钠浓度(B)、FHC(Cl⁻)投加量(C)和氧气(有氧 aerobic, 封闭体系 closed, 无氧 anaerobic)(D). 以 $c(\text{Se(IV)})/c_0(\text{Se(IV)})$ 作为评价指标, 采用四因素三水平的响应面分析方法进行实验, 响应面分析方案见表 1 和表 2.

Table 1 Factor levels based on response surface method(RSM)

Level	Dosage/(mg · L ⁻¹)	O ₂	pH	$c(\text{NaCl})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	56.0	Aerobic	5.5	0
2	98.0	Closed	7.5	1
3	140.0	Anaerobic	9.5	2

Table 2 Designs and results based on RSM

pH	$c(\text{NaCl})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	Dosage/(mg · L ⁻¹)	O ₂	c/c_0	pH	$c(\text{NaCl})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	Dosage/(mg · L ⁻¹)	O ₂	c/c_0
7.5	2	98.0	Aerobic	0.08	7.5	0	98.0	Aerobic	0.11
7.5	1	98.0	Closed	0.14	5.5	1	98.0	Aerobic	0.66
5.5	1	140.0	Closed	0.52	9.5	0	98.0	Closed	0.38
5.5	1	56.0	Closed	0.88	7.5	2	140.0	Closed	0.02
7.5	1	140.0	Aerobic	0.08	5.5	0	98.0	Closed	0.71
7.5	1	98.0	Closed	0.14	7.5	1	98.0	Closed	0.14
7.5	1	56.0	Aerobic	0.59	7.5	1	98.0	Closed	0.14
7.5	0	98.0	Anaerobic	0.17	9.5	1	98.0	Anaerobic	0.14
9.5	2	98.0	Closed	0.22	7.5	0	56.0	Closed	0.48
7.5	1	98.0	Closed	0.14	5.5	1	98.0	Anaerobic	0.84
7.5	1	140.0	Anaerobic	0.01	7.5	2	56.0	Closed	0.53
7.5	0	140.0	Closed	0.01	5.5	2	98.0	Closed	0.74
9.5	1	140.0	Closed	0.02	9.5	1	98.0	Aerobic	0.49
9.5	1	56.0	Closed	0.76	7.5	2	98.0	Anaerobic	0.47
7.5	1	56.0	Anaerobic	0.61					

2.2.2 方差分析和回归方程 回归方程各项的方差分析见表 3. 根据 Box-Behnken 设计原理拟合得响应值对编码自变量的二次多项回归方程为 $Y(c/c_0) = 0.14 - 0.20A + 0.017B - 0.27C - 0.019D - 0.047AB - 0.095AC + 0.13AD - 0.010BC - 0.082BD + 0.33A^2 + 0.023B^2 + 0.097C^2 + 0.065D^2$.

Table 3 Analysis of variance based on RSM

Sources of variation	Quadratic sum	Degree of freedom	F	Level of significance, P
Model	2.18	14	23.38	<0.0001
A-pH	0.46	1	68.57	<0.0001
B-c(NaCl)	0.003	1	0.50	0.4907
C-dosage	0.85	1	127.44	<0.0001
D-DO	0.004	1	0.66	0.4293
AB	0.009	1	1.36	0.2636
AC	0.04	1	5.43	0.0353
AD	0.07	1	10.55	0.0058
BC	0.0004	1	0.06	0.8099
BD	0.03	1	4.09	0.0626
CD	0.002	1	0.30	0.5899
A ²	0.69	1	105.09	<0.0001
B ²	0.004	1	0.53	0.4783
C ²	0.06	1	9.18	0.0090
D ²	0.03	1	4.07	0.0634
Residual error	0.09	14	0.007	
Lack of fit	0.09	10	0.09	
Pure error	0	4	0	
Sum	2.27	28		

对该模型进行回归方差分析和显著性检验, 结果表明, 该模型 F 值为 23.38, 概率 $P < 0.0001$, 表明模型极显著; 模型的确定系数 R_{adj}^2 值为 0.918, 说明方程的因变量与全体自变量间线性关系显著, 响

应值的变化有 91.8% 来源于所选自变量, 即溶液 pH 值、氯化钠浓度、 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量及氧气. 方程的失拟项 F 值为 0.09, 概率 $P > 0.05$, 失拟项不显著, 说明回归方程在整个回归区域的拟合情况良好, 可用该回归模型代替实验真实点对实验结果进行分析. 由表 3 可知, 对响应值作用显著的因素是 A , C , AC , AD , A^2 和 C^2 , 因素 A^2 和 C^2 的影响较大, 说明响应值与因素之间并不是简单的线性关系; 溶液 pH 值、氯化钠、 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量及氧气对响应值有较强交互作用.

2.2.3 等高线图分析 图 3(A)~(F) 为根据二次多项回归方程, 分别固定两两因素, 从而得到另外两个因素的交互图, 颜色从红色到蓝色的变化表示去除量从少到多, 变化的越快坡度越大, 即对实验结果的响应值更为显著. 由图 3(C) 可知, 溶液 pH 值与 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量的交互图颜色变化显著, 表明因素 A 和 C 之间交互作用较明显; 由图 3(E) 可见, 氯化钠与氧气的交互图颜色变化极不显著, 表明因素 B 和 D 之间交互作用较小. 从图 3 也可看出, 在选定的范围内, $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量对溶液中 $\text{Se}(\text{IV})$ 的去除有很大的影响, 其次是溶液的 pH 值、氯化钠浓度及氧气.

通过 Design-expert 8.0 软件分析, 回归模拟预测的最佳去除 $\text{Se}(\text{IV})$ 的条件为: $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量 98 mg/L, 溶液的 $\text{pH}=7.5$, 氯化钠的浓度 1 mmol/L, 体系为封闭. 为了验证实验的准确性, 在此条件下进行了 3 次重复验证实验, 结果分别为 0.170, 0.136 和 0.128, 平均 c/c_0 则为 0.145, 与预测值的标准偏差为 2.69%, 可见该模型能较好地预测多羟基结构态亚铁对硒的去除.

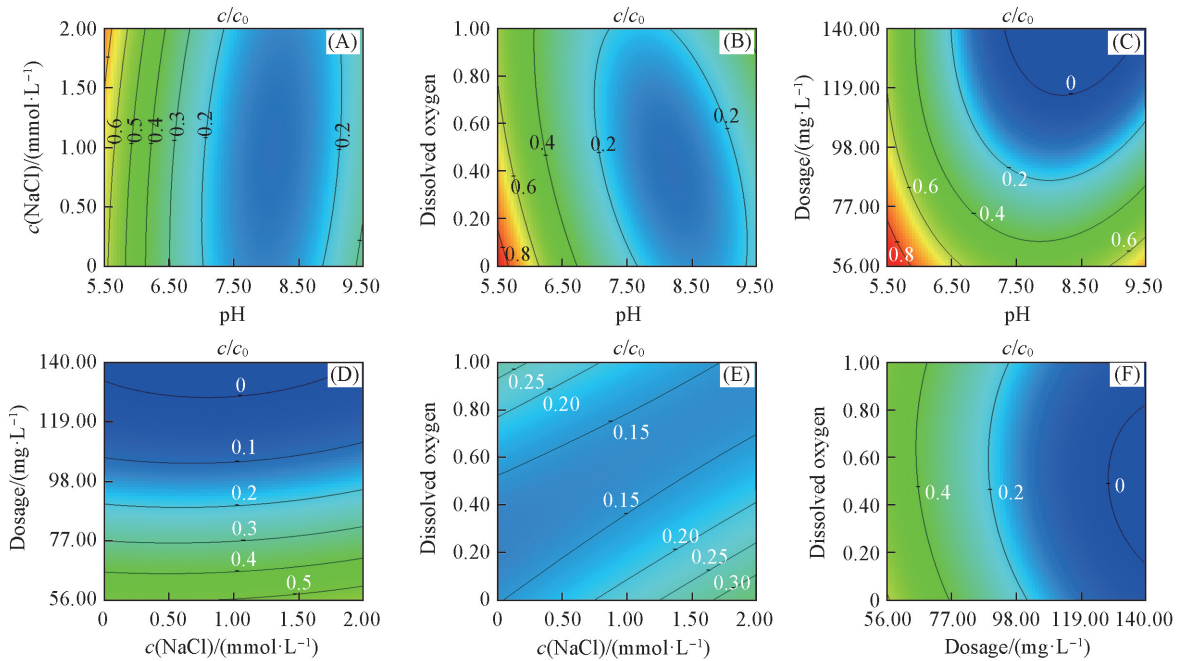


Fig.3 Effects of factors on $\text{Se}(\text{IV})$ removal by $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$

- (A) Closed system, dosage of $\text{FHC}(\text{Cl}^-) = 98 \text{ mg/L}$; (B) $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mmol/L}$, dosage of $\text{FHC}(\text{Cl}^-) = 98 \text{ mg/L}$;
 (C) closed system, $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mmol/L}$; (D) closed system, $\text{pH} = 7.5$; (E) $\text{pH} = 7.5$, dosage of $\text{FHC}(\text{Cl}^-) = 98 \text{ mg/L}$;
 (F) $\text{pH} = 7.5$, $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mmol/L}$.

2.3 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 去除 $\text{Se}(\text{IV})$ 的 XPS 分析

2.3.1 XPS 全谱图 X 射线光电子能谱可以提供分子结构和原子价态方面的信息, XPS 可提供吸附氧化态硒的信息^[19], 但 Fe_{3p} 和还原态硒 Se_{3d} 峰位有部分交叠, 此外分析含硫固体时发现 Se_{3p} 和 S_{2p} 峰位也有部分交叠^[20]. 利用 XPS 对 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 与 $\text{Se}(\text{IV})$ 反应前后元素价态变化进行了监测. 图 4 为 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 及不同 pH 值条件下反应的全谱图, 其中, 谱线 b ($\text{pH}=5.5$), 谱线 c ($\text{pH}=7.5$), 谱线 d ($\text{pH}=9.5$) 显示结合能在 54.6 和 55.9 eV 处的峰强明显高于谱线 a (空白) 的峰强, 说明有硒的存在, 可能是还原态硒 $\text{Se}(0)$ 及 $\text{Se}(-\text{II})$. 并且谱线 $b \sim d$ 在 161.7 和 167.3 eV 处有峰, 谱线 a 在 161.7 和 167.3 eV 处无峰, 通过 161.7 和 167.3 eV 处的结合能进一步证明硒的存在.

2.3.2 O_{1s} 的 XPS 谱图 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 的 O_{1s} 峰形对称良好, 结合能为 529.0~532.6 eV, 不同反应条件下

不同样品检测到的 O_{1s} 峰位出现不同位移^[21]. 在类似的 XPS 结果中也出现过 O_{1s} 复合峰, 证明是由晶格氧峰和吸附氧峰组成, 将 O_{1s} 峰分为 529.5, 530.4 和 531.6 eV 3 个峰, 分别对应于 FHC (Cl^-) 中的晶格氧峰 (O^{2-})、化学吸附的 OH^- 峰和物理吸附的 H_2O 峰^[22].

由图 5 可看出 H_2O 、 OH^- 及晶格氧 (O^{2-}) 在不同条件下反应后的变化规律, 文献[23]报道其结合能约在 529.5, 530.5 及 531.5 eV 处, 从表 4 可见, 随着溶液 pH 值的增加, 吸附在固液界面的 H_2O 的相对含量逐渐减少, OH^- 的相对含量总体呈增加趋势. 主要原因是 H_2O 与 OH^- 存在明显的竞争关系,^{9.5} 其次是晶格氧 (O^{2-}) 的含量增加. 晶格氧 (O^{2-}) 含量增加的原因可能是由于形成了 $SeO_3-Fe-SeO_3$ 键. 而 pH=5.5 时, 晶格氧 (O^{2-}) 的含量增加略减可能是在酸性条件下晶格氧与铁的结构受到了破坏.

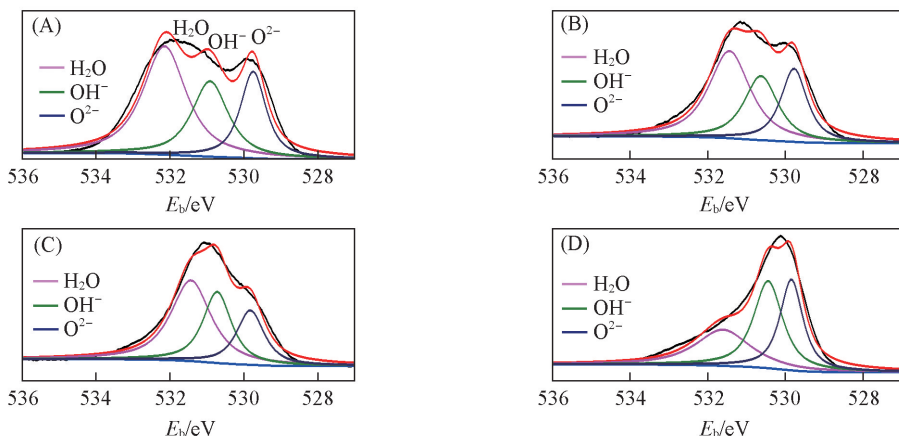


Fig.5 XPS spectra of O_{1s}

(A) FHC(Cl^-); (B) pH=5.5; (C) pH=7.5; (D) pH=9.5.

Table 4 Percentage of different chemical speciation of oxygen

Sample	Mass fraction(%)			
	O^{2-}	OH^-	H_2O	$OH^- + H_2O$
FHC(Cl^-)	23.05	28.33	48.62	76.95
pH=5.5	22.35	29.89	47.76	77.65
pH=7.5	25.09	28.18	46.73	74.91
pH=9.5	31.78	38.45	29.80	70.20

2.3.3 Se(IV) (Se_{3d}) 的 XPS 谱图 Fe_{3p} 结合能为 55.9 eV, Se(IV) 的 Se_{3d} 的结合能为 59.1 eV, 还原态硒为 54.6~55.9 eV^[24], 很明显 XPS 很难准确分析固体表面上的铁和还原态硒, 但吸附在材料表面的 Se(IV) 与铁没有交叠.

由图 6 可见, 当溶液 pH 值为 5.5 时, 产物中检测到 FHC(Cl^-) 表面吸附着部分 Se(IV), 表明在此 pH 值下 Se(IV) 的去除路径主要是其在 FHC(Cl^-) 表面的吸附聚沉; 当溶液 pH 值为 7.5 和 9.5 时, 在反应后的产物中 XPS 分析未检测到 Se(IV), 原因可能是 Se(IV) 被完全还原为低价态的硒(还原态的硒在溶液中溶解度较低), 表明其中的阻滞机理是以还原为主.

2.3.4 Se(IV) (Se_{3p}) 的 XPS 谱图 由于 Fe_{3p} 和还原态 Se_{3d} 的结合能位置有交叠, 故不能通过 Se_{3d} 来分析还原态硒, 只能研究表面吸附态的硒(IV). S_{2p} 结合能在 161.5~163.1 eV 范围内, 该范围与 Se_{3p} 结合能峰位部分重合^[24], 因此一般情况下不宜用 XPS 分析含硒硫铁矿固体. 但本文研究的 FHC(Cl^-) 结构组份中不含硫元素, 故无 S_{2p} 干扰, 因此可以用 XPS 来分析还原态的 Se_{3p} 谱图.

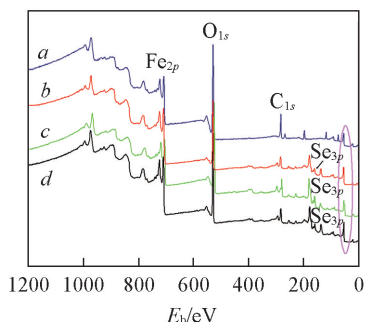


Fig.4 Survey XPS spectra of Se(IV) removal by FHC(Cl^-)

a. Blank; b. pH=5.5; c. pH=7.5; d. pH=9.5

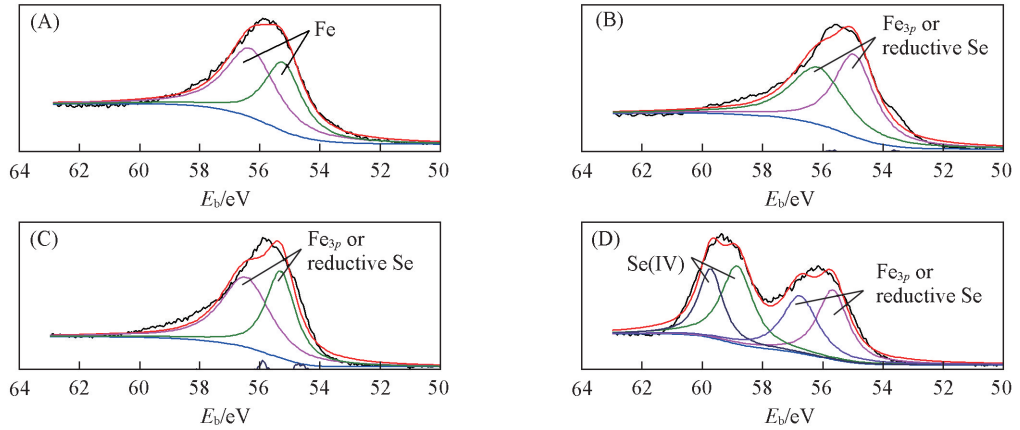


Fig.6 XPS spectra of Se_{3d} of $\text{Se}(\text{IV})$ removal by $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$

(A) Fe_{3p} ; (B) Se_{3d} , $\text{pH}=9.5$; (C) Se_{3d} , $\text{pH}=7.5$; (D) Se_{3d} , $\text{pH}=5.5$.

由于结构态亚铁具有较强的还原活性, 热力学上结构态亚铁还原 $\text{Se}(\text{IV})$ 成 $\text{Se}(0)$, $\text{Se}(-\text{I})$ 和 $\text{Se}(-\text{II})$ 是可行的, 热力学分析显示 FeSe_2 的溶解度最低, FeSe 溶解度最大^[25]. 由 Se_{3p} 的 XPS 谱图(图 7)可看出, $\text{Se}(\text{IV})$ 被 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 还原为 $\text{Se}(0)$ 和 $\text{Se}(-\text{II})$. 相关机理模型如图 8 所示.

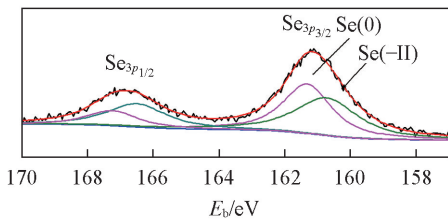


Fig.7 XPS spectra of Se_{3p} of $\text{Se}(\text{IV})$ removal by $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$

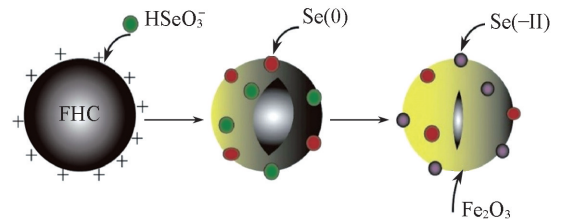


Fig.8 Mechanism model of $\text{Se}(\text{IV})$ removal by $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$

综上所述, 通过 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和氢氧化钠调节 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 OH^- 的摩尔比为 1:1 合成得到 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$, 运用准一级动力学模型对 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 去除 $\text{Se}(\text{IV})$ 的结果进行拟合. 结果表明, $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 拥有较强的反应活性. 根据 Box-Behnken 原理和响应面分析得出溶液 pH 值与 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量之间交互作用较明显, 氯化钠浓度与氧气的交互作用较小. 影响 $\text{Se}(\text{IV})$ 的去除因素中 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 投加量最显著, 其次分别为溶液 pH 值、氯化钠浓度和氧气. O_{1s} 窄谱分析结果表明, 随着溶液 pH 值的增加, 吸附在固液界面的 H_2O 的相对含量逐渐减少, OH^- 和晶格氧 (O^{2-}) 的相对含量增加. 主要原因是 H_2O 与 OH^- 存在明显的竞争关系, 其次为晶格氧 (O^{2-}) 含量的增加. 当溶液 pH 值为 5.5 时, $\text{Se}(\text{IV})$ 的去除路径主要为其在 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 表面的吸附聚沉; 溶液 pH 值为 7.5 和 9.5 时, 主要的阻滞机理以还原为主. XPS 的 Se_{3p} 谱图显示最终 $\text{Se}(\text{IV})$ 被 $\text{FHC}(\text{Cl}^-)$ 还原为 $\text{Se}(0)$ 和 $\text{Se}(-\text{II})$.

参 考 文 献

- [1] Fordyce F. M., *Essentials of Medical Geology*, 2013, 16, 375—416
- [2] Hatfield D. L., *Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health*, Springer Publishing Company, New York, 2006, 1—326
- [3] Lemly A. D., *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2004, 59, 44—56
- [4] Cleverley J. S., Bastrakov E. N., *Computers & Geosciences*, 2005, 31(6), 756—767
- [5] Liang L., Yang W., Guan X. H., Li J., Xu Z., Wu J., *Water Research*, 2013, 47(15), 5846—5855
- [6] Ling L., Pan B. C., Zhang W. X., *Water Research*, 2015, 71, 274—281
- [7] Scheinost A. C., Kirsch R., Banerjee D., Fernandez-Martinez A., Zaenker H., Funke H., *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008, 102(3/4), 228—245
- [8] Naveau A., Monteil-Rivera F., Guillon E., Dumonceau J., *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15), 5376—5382
- [9] Breynaert E., Bruggeman C., Maes A., *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, 3595—3601
- [10] Missana T., Alonso U., Scheinost A. C., Granizo N., García-Gutiérrez M., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(20), 6205—

6217

- [11] Loyo R. L. D. A., Nikitenko S. I., Scheinost A. C., Simonoff M., *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42(7), 2451—2456
- [12] Myneni S. C. B., Tokunaga T. K., *Science*, **1997**, 278(5340), 1106—1109
- [13] Wu D. L., Feng Y., Ma L. M., *Journal of Tongji University(Natural Science)*, **2011**, 39(11), 1657—1662(吴德礼, 冯勇, 马鲁铭. 同济大学学报, 自然科学版, **2011**, 39(11), 1657—1662)
- [14] Liang L. P., Yang W. J., Guan X. H., *Journal of Harbin Institute of Technology*, **2014**, 46, 20—24(梁丽萍, 杨文君, 关小红. 哈尔滨工业大学学报, **2014**, 46(6), 20—24)
- [15] Liang L. P., *Magnetic Field Enhanced Se(IV) and Se(VI) Removal by Zero-Valent Iron: the Efficiency and Mechanism*, Harbin Institute of Technology, Haerbin, **2014**(梁丽萍. 磁场强化零价铁去除水中 Se(IV) 和 Se(VI) 的效能和机制, 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, **2014**)
- [16] Liu Y. Q., Majetich S. A., Tilton R. D., Sholl D. S., Lowry G. V., *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39, 1338—1345
- [17] Kim H. S., Kim T., Ahn J. Y., Hwang K. Y., Park J. Y., Lim T. T., *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 197, 16—23
- [18] Lin W. X., Yao X., Zhu X. H., Li Y., He W., *Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology*, **2016**, 2, 269—272(林伟鑫, 姚曦, 朱秀辉, 李勇, 何伟. 中药新药与临床药理, **2016**, 2, 269—272)
- [19] Fu M., Wu D. L., Zhang Y. L., Zhang Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2221—2227(付茂, 吴德礼, 张亚雷, 张勇. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2221—2227)
- [20] Liu X. L., Fattahi M., Montavon G., Grambow B., *Radiochimica Acta*, **2008**, 96(8), 473—479
- [21] Jin H., Wang J., Ji Y., Chen M. M., Zhang Y., Wang Q., Cong Y. Q., *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2015**, 5, 955—964(金环, 王娟, 姬云, 陈娟娟, 张轶, 王齐, 丛燕青. 物理化学学报, **2015**, 5, 955—964)
- [22] Lu T. C., Huang N. K., Lin L. B., Zhang J., *Nuclear Technology*, **1996**, 6, 332—338(卢铁城, 黄宁康, 林理彬, 张晋. 核技术, **1996**, 6, 332—338)
- [23] Knipe S. W., Mycroft J. R., Pratt A. R., Nesbitt H. W., Bancroff G. M., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59(6), 1079—1090
- [24] Rumble J. R., Bickham D. M., Powell C. J., *Surf. & Int. Ana*, **1992**, 19, 241—246
- [25] Kang M. L., Liu C. L., Chen F. R., *Scientia Sinica Chimica*, **2013**, 43, 536—543(康明亮, 刘春立, 陈繁荣. 中国科学: 化学, **2013**, 43(5), 536—543)

Removal Performance and Mechanism of Selenite with the Highly Active Ferrous Hydroxyl Complex FHC(Cl⁻)[†]

ZHANG Yong^{1,2}, FU Mao², WU Deli¹, ZHANG Yalei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract The highly active ferrous hydroxyl complex [FHC(Cl⁻)] was synthesized by slow titration. The dynamics of Se(IV) removal by FHC(Cl⁻) was investigated, where the impact factors of FHC(Cl⁻) dosage, pH, oxygen and sodium chloride concentration were studied with response surface analysis method. The results demonstrated that the apparent rate constant (k_{obs}) was 0.60 min⁻¹, which was 4 times as great as that of Nano Zero-Valent Iron and 16 times that of Zero-Valent Iron. In addition, the response value of quadratic multinomial regression equation (designed by Box-Behnken) for coding the independent variables was $Y(c/c_0) = 0.14 - 0.20A + 0.017B - 0.27C - 0.019D - 0.047AB - 0.095AC + 0.13AD - 0.010BC - 0.082BD + 0.33A^2 + 0.023B^2 + 0.097C^2 + 0.065D^2$. The optimum reaction conditions were FHC(Cl⁻) dosage 98 mg/L, pH=7.5, the concentration of NaCl 1 mmol/L and closed system. The results of XPS indicated that Se(IV) was eventually reduced to Se(0) or Se(II) by FHC(Cl⁻).

Keywords Reaction kinetics; High-reactivity; Reduction; Response surface method (RSM); X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Ed.: Y, Z, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51278356, 41572211).