

邓日欣,罗伟嘉,韩奕彤,等.膨润土负载纳米铁镍同步修复地下水中三氯乙烯和六价铬复合污染[J].岩矿测试,2018,37(5):541-548.

DENG Ri-xin, LUO Wei-jia, HAN Yi-tong, et al. Simultaneous Removal of TCE and Cr(VI) in Groundwater by Using Bentonite-supported Nanoscale Fe/Ni[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5): 541-548.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201801280013】

膨润土负载纳米铁镍同步修复地下水中三氯乙烯和六价铬复合污染

邓日欣^{1,2}, 罗伟嘉³, 韩奕彤^{1,2}, 李志雄^{1,2}, 陈家玮^{1,2*}

1. 生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;
3. 北京建筑大学环境与能源工程学院, 北京 102616)

摘要: 纳米零价铁原位注射修复地下水污染是近年发展的新技术, 以往研究多侧重于单一目标污染物的去除效果及作用机理, 但是地下水多种污染物共存问题不容忽视。本文针对典型污染物三氯乙烯 TCE 和六价铬 Cr(VI), 运用合成的活性高、稳定性强的膨润土负载纳米铁镍(B-Fe/Ni)开展修复实验, 研究 B-Fe/Ni 对 TCE 和 Cr(VI) 共存复合污染的修复效果及其作用机制。通过一步法合成 B-Fe/Ni, 对 TCE 和不同浓度 Cr(VI) 混合污染的去除进行试验研究, 对反应前后的样品 B-Fe/Ni 进行表征, 并跟踪反应过程中 TCE 和 Cr(VI) 的浓度变化。结果表明: B-Fe/Ni 同步去除水中 TCE 和 Cr(VI) 快速高效, 50 mg/L Cr(VI) 在 2 h 内能被 B-Fe/Ni (1 g/L) 完全去除而不受共存 TCE (0.1 mmol/L) 的影响, 然而 TCE 降解速率会随共存 Cr(VI) 的浓度 (0、10、30、50 mg/L) 增大而降低。经透射电镜-电子能谱及 X 射线光电子能谱表征验证, 这是由于 B-Fe/Ni 与 Cr(VI) 快速反应, 生成部分 Fe-Cr 共沉淀会覆盖 B-Fe/Ni 表面的活性位点, 抑制了 TCE 的降解, 但通过分析 TCE 降解产物可知, B-Fe/Ni 同样能对 TCE 完全脱氯。因此, B-Fe/Ni 适用于地下水复合污染修复, 实际应用时需考虑多种污染物共存的相互影响, 选择适宜试剂用量和注射方式, 这对纳米零价铁修复技术的发展具有重要理论意义和应用参考价值。

关键词: 膨润土负载纳米铁镍; 三氯乙烯; 六价铬; 地下水共存污染; 地下水环境修复

要点:

- (1) B-Fe/Ni 能同步高效去除 TCE 和 Cr(VI) 复合污染物。
- (2) Fe-Cr 共沉淀快速占据了 B-Fe/Ni 表面活性位点, 抑制了 TCE 的降解。
- (3) B-Fe/Ni 降解 TCE 是完全彻底脱氯的过程。

中图分类号: P619.255; O614.242 文献标识码: A

随着人类社会和工业发展, 地下水复合污染由于其普遍性、复杂性、修复困难等特点受到日益关注。近年来, 纳米零价铁 (nano zero valent iron, nZVI) 由于其独特的物理化学性质 (粒径小、比表面

积大、反应活性高), 具备比普通微粒铁更强的吸附和降解污染物的能力, 特别适用于将其制成浆液实施原位注射用于地下水深部污染修复, 以此相关的研究和场地修复技术已成为地下水污染治理的热点

收稿日期: 2018-01-28; 修回日期: 2018-04-02; 接受日期: 2018-06-11

基金项目: 国家自然科学基金面上基金项目 (41472232, 41572229)

作者简介: 邓日欣, 硕士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: drx@cugb.edu.cn。

通信作者: 陈家玮, 教授, 博士生导师, 从事环境地球化学研究。E-mail: chenjiawei@cugb.edu.cn。

和前沿领域^[1-5]。目前关于纳米铁修复地下水的研究更多侧重于对单一目标污染物的去除效果评价和作用机理解析,而针对多种污染物共存的复合污染研究在近5年受到了关注。例如,Su等^[6]评估了nZVI同时去除镉和硝酸盐的效率及副产物的形成,并尝试使用不同催化剂减少反应过程中亚硝酸盐的产生;Qian等^[7]在多种重金属存在条件下,利用nZVI修复了钼酸盐污染,并解释了作用机理。随着nZVI的广泛应用,人们尝试通过多种手段改善其易氧化、易团聚、分散稳定性较差等方面的局限性。一方面采用环境友好的负载物,如活性炭^[8]、蒙脱土^[9]等,实现稳定分散纳米铁的作用,同时增强纳米铁应用于降解疏水性有机污染物的效率。另一方面通过掺杂贵金属合成纳米铁钯Fe/Pd^[10]、纳米铁镍Fe/Ni^[11]等,提高纳米零价铁的活性和降解目标污染物的效率。也有研究小组尝试联合运用负载和掺杂手段,开展新型纳米铁的合成技术研究。例如,本课题组较早开展了膨润土负载纳米铁镍双金属(B-Fe/Ni)的合成工作,并成功降解了甲基橙染料^[12]和三氯乙烯^[13]。最近也报道了Weng等^[14]利用B-Fe/Ni同时降解三种共存的抗生素污染物。

地下水复合污染中,较为常见的是有机物-无机物复合污染,特别是重金属和持久性机污染物,如三氯乙烯(TCE)和六价铬[Cr(VI)]。TCE作为一种典型的地下水有机污染物,已查明的污染检出率较高,具有潜在危害^[15-17]。Cr(VI)是最具代表性的重金属污染物,易迁移、分布广,具有致癌性,危害显著^[18-20]。据USEPA数据显示,被治理的大部分地下水中的TCE浓度在1~2 mg/L,少部分高达25~380 mg/L,远远超过0.02 mg/L的世界卫生组织饮用水水质标准。多种污染物进入自然环境中共存,极易导致复合污染。例如,美国加州伊丽莎白市地下水中共存的TCE和Cr(VI)被检出^[21]。如前所述,以往运用了纳米铁修复技术对单一存在的TCE或Cr(VI)污染开展修复研究,但是针对这两种典型污染物共存的情况却很少涉及。

在修复处理污染地下水时,首先需要解决纳米铁自身的团聚氧化问题。在前期研究中,本课题组采用地质环境相容性材料膨润土作为负载物,成功合成了膨润土负载纳米零价铁(B-Fe),提高了其分散性、稳定性^[22],增加了纳米铁与污染物的接触面积,提高了纳米铁去除水中Cr(VI)的效率^[23]。在此基础上,采用一步法合成了具有更高活性的膨润土负载纳米铁镍双金属(B-Fe/Ni)^[12],实现了对水中TCE的高效降解,实验发现与普通纳米铁nZVI相比,B-Fe/Ni降解TCE的速率提高了近四

十倍^[13]。由于纳米铁对Cr(VI)吸附还原作用较快,那么当TCE与Cr(VI)共存时,Cr(VI)是否会对TCE的高效降解产生影响?如解决这一问题,对于开发并评估新型纳米铁材料的实际应用具有重要参考价值。鉴于此,本文在已有工作基础上,进一步深入探讨了B-Fe/Ni对TCE和Cr(VI)复合污染的修复效果及其作用机制,研究成果对运用纳米铁技术开展地下水原位修复,根据实际复合污染条件选取试剂种类、用量以及注射方式,具有重要的启示意义。

1 实验部分

1.1 材料与主要试剂

膨润土(中国化学有限公司):过200目筛并在80℃下干燥10 h备用。

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯,国药集团),六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,北京化工厂),碳酸氢钠(分析纯,国药集团),硼氢化钠(分析纯,天津福晨应用化学试剂厂),氢氧化钠(分析纯,国药集团),乙醇(分析纯,国药集团),聚乙二醇(PEG-4000,分析纯,国药集团),重铬酸钾(分析纯,北京化工厂),三氯乙烯(分析纯,Alladin公司)。

1.2 膨润土负载纳米铁镍双金属(B-Fe/Ni)的制备

实验采用一步还原法制备膨润土负载纳米铁镍B-Fe/Ni^[12]。主要步骤为:配制0.225 mol/L硫酸亚铁溶液70 mL于250 mL三颈烧瓶中,依次加入1.0 g 钠基膨润土、0.235 g 六水合硫酸镍和0.5 g 聚乙二醇,搅拌混溶。将3.034 g 硼氢化钾溶于30 mL 0.1% 氢氧化钠溶液,以每秒2滴的速度加入三颈烧瓶中,有黑色固体生成,同时以1000 r/min的速度搅拌烧瓶中混合溶液,滴加完毕后继续搅拌30 min。制备过程中始终通入氮气保护。然后利用外部磁铁将烧瓶中的混合物进行磁性固液分离,并用无水乙醇及无氧去离子水分别润洗固体产物三遍,将其转移至西林瓶中,在冷冻干燥机中(真空)干燥24 h,获得膨润土负载纳米铁镍(B-Fe/Ni)。

1.3 B-Fe/Ni同时去除三氯乙烯和六价铬复合污染物实验

试验在装有三氯乙烯(0.1 mmol/L)和六价铬(浓度系列包括0.5、15、30、50 mg/L)的一系列血浆瓶中进行,在每个反应瓶中加入0.1 g的B-Fe/Ni,背景溶液为10 mmol/L碳酸氢钠,体系溶液总体积为100 mL,初始pH为 8.2 ± 0.1 ,在室温25℃、160 r/min条件下振荡,间隔一定时间取样分析。用针式注射器取0.5 mL溶液过0.22 μm滤膜,通过测

试过滤液获得溶液中六价铬和氯离子浓度。用顶空取样法结合气相色谱仪 GC - FID 测试获得 TCE 浓度变化。对于最终可能出现的副产物的检测,取反应最终溶液 1 mL 稀释 10 倍后待测。

1.4 B - Fe/Ni 表征、TCE 与 Cr(VI) 测试分析

对 B - Fe/Ni 处理前后的样品进行透射电镜 - 电子能谱 (TEM - EDS) 分析 (FEI Titan 80 - 300 TEM) 和光电子能谱 (XPS) 分析 (ESCALAB 250Xi, ThermoFisher 公司, USA)。溶液中的氯离子浓度及反应后产物分别由离子色谱仪 (Dinoex ICS - 900) 和气相色谱 - 质谱联用仪 (GC - MS, Agilent 6890 - 5973) 测定。

溶液中 TCE 浓度由气相色谱仪 GC - FID (GC - 2010, 日本 Shimadzu 公司) 测定。色谱分析条件为:顶空法采样后进样 50 μ L, 柱流量 1 mL/min, 分流比 1 : 40, 进样口温度 150 $^{\circ}$ C, FID 检测器温度 300 $^{\circ}$ C。升温程序为:柱温 90 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C 保留 1 min, 再以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C。

溶液中 Cr(VI) 采用二苯基碳酰二肼分光光度法测定。取 0.5 mL 待测样品溶液于 25 mL 比色管中稀释至刻度, 加入 0.5 mL 硫酸、0.5 mL 磷酸和 1 mL 显色剂 (0.2 g 二苯基碳酰二肼溶于 50 mL 丙酮并稀释至 100 mL), 摇匀静置 5 ~ 10 min, 用紫外可见分光光度计 (UV1750, 日本 Shimadzu 公司) 在波长 540 nm 处测量吸光度, 用外标工作曲线法计算 Cr(VI) 浓度。

2 结果与讨论

2.1 B - Fe/Ni 形貌及元素组成

为了探究 B - Fe/Ni 形貌和元素组成, 本实验对其进行透射电镜表征分析。如图 1 所示, 纳米铁镍双金属粒径为 20 ~ 80 nm, 呈链状分布, 部分区域可观察到单颗粒纳米铁相连, 并很好地分散在膨润土中; 与普通纳米零价铁相比, B - Fe/Ni 的分散性

较好^[12], 其他学者采用膨润土和高岭土负载纳米零价铁也在一定程度上改善了纳米铁的分散性^[24]。透射电镜表征证实了 Ni 元素的存在, 说明 Ni 被成功地负载在合成材料 B - Fe/Ni 上, 电子能谱数据说明了 B - Fe/Ni 表面有 Fe 53.7%, Ni 3.8%, O 10.0%。根据制备 B - Fe/Ni 时加入的硫酸镍含量, 掺杂 Ni 含量的理论值应为 5.0%, 与实测值 3.8% 有差异, 这是因为在制备过程中如搅拌、冲洗等步骤, 会导致 Ni 元素有一定的损失。

2.2 B - Fe/Ni 同时去除共存 TCE 和 Cr(VI) 复合污染物

根据本课题组前期研究成果^[13], 比较普通纳米零价铁 nZVI、膨润土负载零价纳米铁 B - Fe、纳米铁镍双金属 Fe/Ni 以及膨润土负载纳米铁镍 B - Fe/Ni 对 TCE 的降解速率, 发现上述四种材料 (浓度均为 0.5 g/L) 降解 TCE (0.1 mmol/L) 符合如下一级反应动力学方程^[25], 其降解速率 (k_{obs}) 分别为 0.00457/h、0.0101/h、0.0984/h、0.181/h。

$$\ln\left(\frac{[\text{TCE}]_t}{[\text{TCE}]_0}\right) = -k_{\text{obs}}t$$

式中: $[\text{TCE}]_t$ 为 t 时刻 TCE 浓度, $[\text{TCE}]_0$ 为初始 TCE 浓度, k_{obs} 为表观速率常数。

实验表明, B - Fe/Ni 降解 TCE 的效率相比另外三种材料有了显著提高, 原因在于膨润土的分散作用以及 Ni 的存在加速了 B - Fe/Ni 的电子转移, Ni 不仅充当收集产物 H_2 的载体, 还可作为催化剂促进 H_2 和 H^+ 向原子 H 的转变^[26-27]。因此, 本文重点研究 B - Fe/Ni 对水中 TCE、Cr(VI) 以及二者共存时的修复效果, 实验分别设置了 Cr(VI) 或 TCE 单独存在以及共存的环境条件。B - Fe/Ni 去除 Cr(VI) 的实验结果 (图 2) 表明, 在 pH = 8.2 有无 TCE (0.1 mmol/L) 存在时, 浓度为 50 mg/L 的 Cr(VI) 都能在 2 h 内被 B - Fe/Ni (1 g/L) 完全去

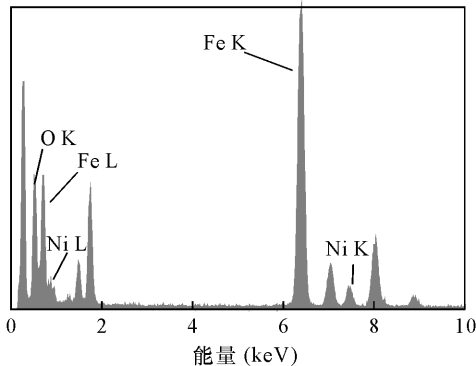
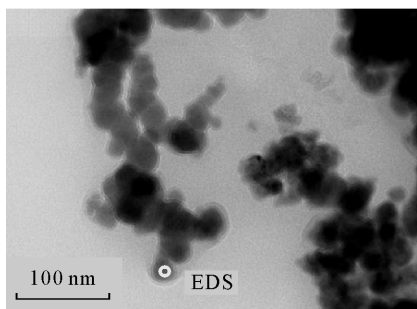


图 1 膨润土负载纳米铁镍 TEM - EDS 表征

Fig. 1 TEM-EDS images of fresh B-Fe/Ni

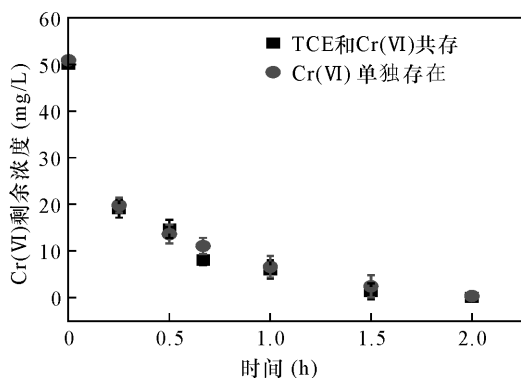


图2 共存TCE对B-Fe/Ni去除Cr(VI)的影响

Fig. 2 Effect of coexisting TCE on removal of Cr(VI) by B-Fe/Ni

除,说明TCE的存在对Cr(VI)去除没有影响,并且Cr(VI)在15 min内的去除率接近60%,这是因为Cr(VI)与B-Fe/Ni相互作用反应的速度比TCE降解速度快。

类似的,通过设置不同初始浓度Cr(VI)考察TCE的降解变化(图3),可以看出,单独存在的TCE(0.1 mmol/L)在3.5 h内几乎能被B-Fe/Ni完全降解,说明B-Fe/Ni比普通纳米零价铁的活性高。

当有Cr(VI)共存时(0、10、30、50 mg/L),TCE的降解速率 k_{obs} 分别为0.669/h($R^2 = 0.977$)、0.666/h($R^2 = 0.985$)、0.256/h($R^2 = 0.980$)、0.161/h($R^2 = 0.962$)。可见,随着共存Cr(VI)初始浓度的增大,TCE的降解速度明显降低,污染物Cr(VI)的存在对B-Fe/Ni原位降解水中TCE有抑制作用。纳米铁在降解污染物过程中,通常先将污染物快速吸附到纳米铁表面,与此同时在表面对污染物进行还原降解。黄潇月等^[28]利用球差校正扫描透射电镜成像和X射线能谱仪,直观展现了纳米铁与重金属这一界面的反应过程和机理。Fu等^[29]在海泡石负载纳米零价铁去除Cr(VI)的研究中,利用X射线光电子能谱手段,同样证明了纳米零价铁将Cr(VI)吸附于表面并同时还原去除。本实验中,Cr(VI)由于静电作用和表面络合作用,会被B-Fe/Ni快速吸附于表面,同时在表面被进一步转化为Cr(III),形成Cr-Fe共沉淀,会占据部分表面反应活性位点,从而阻碍了B-Fe/Ni进一步与疏水性物质TCE的接触,即降低了 Fe^0 与TCE的有效接触,从而降低了TCE的还原降解速率。类似的,非均相表面反应机制在膨润土负载纳米零价铁去除Cr(VI)体系中也一样存在,Shi等^[24]研究结果同样证实了Cr(VI)初始浓度越高,在纳米铁材料表面生

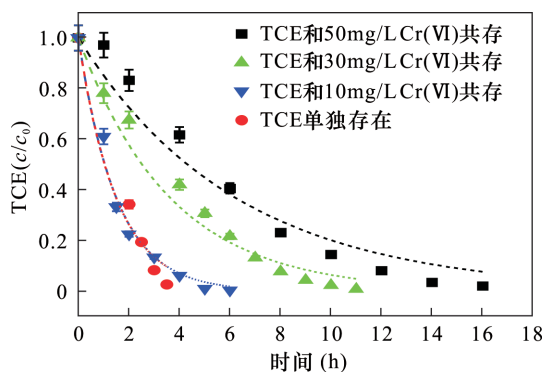


图3 共存Cr(VI)对B-Fe/Ni降解TCE的影响

Fig. 3 Effect of coexisting Cr(VI) on degradation of TCE by B-Fe/Ni

成的Cr-Fe共沉淀越多,导致纳米铁材料反应活性降低,反应速率随之降低。

2.3 降解反应前后B-Fe/Ni样品X射线光电子能谱表征

为了进一步探究B-Fe/Ni同步去除TCE和Cr(VI)的反应机理,对反应前后的B-Fe/Ni进行X射线光电子能谱分析(图4)。可以看出,新鲜B-Fe/Ni(图4a)的结合能在706.8、710.4、712.7 eV分别对应 $Fe(0)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 。 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 的存在表明 Fe^0 表面氧化覆盖了氧化铁,这与 H_2O 和 Fe^0 反应腐蚀有关。当B-Fe/Ni与污染物TCE和Cr(VI)反应后(图4b、c),在结合能706.8 eV处并未观察到 Fe^0 峰,推测表面的 Fe^0 参与了反应消耗,这些反应包括 Fe^0 将Cr(VI)还原成Cr(III),或 Fe^0 与 H_2O 反应生成 Fe^{2+} ,或 Fe^0 与TCE发生脱氯还原作用。反应后的B-Fe/Ni结合能在576.9 eV处显示了Cr(III)的存在(图4d),而579.8 eV处无Cr(VI)峰,说明在B-Fe/Ni表面沉积的Cr(VI)发生了还原作用,并以Cr(III)的形式存在。

2.4 降解反应的脱氯产物表征

有机污染物TCE如果降解不彻底,会导致二氯乙烯、一氯乙烯等毒性的中间产物残留,所以评估TCE的完全脱氯十分重要^[30]。为了探究B-Fe/Ni对TCE是否完全脱氯,在共存Cr(VI)条件下,对TCE的降解脱氯过程中产生的氯离子进行跟踪(图5),同时对最终可能生成的副产物进行检测。结果表明,在TCE降解过程中,随着溶液中氯离子浓度的升高,反应完毕后氯离子浓度达到14.7 mg/L,这与TCE完全脱氯时,氯离子理论浓度值16.8 mg/L十分接近(误差10%)。这是因为纳米铁基材料对氯代烷烃的脱氯还原作用实际上是一

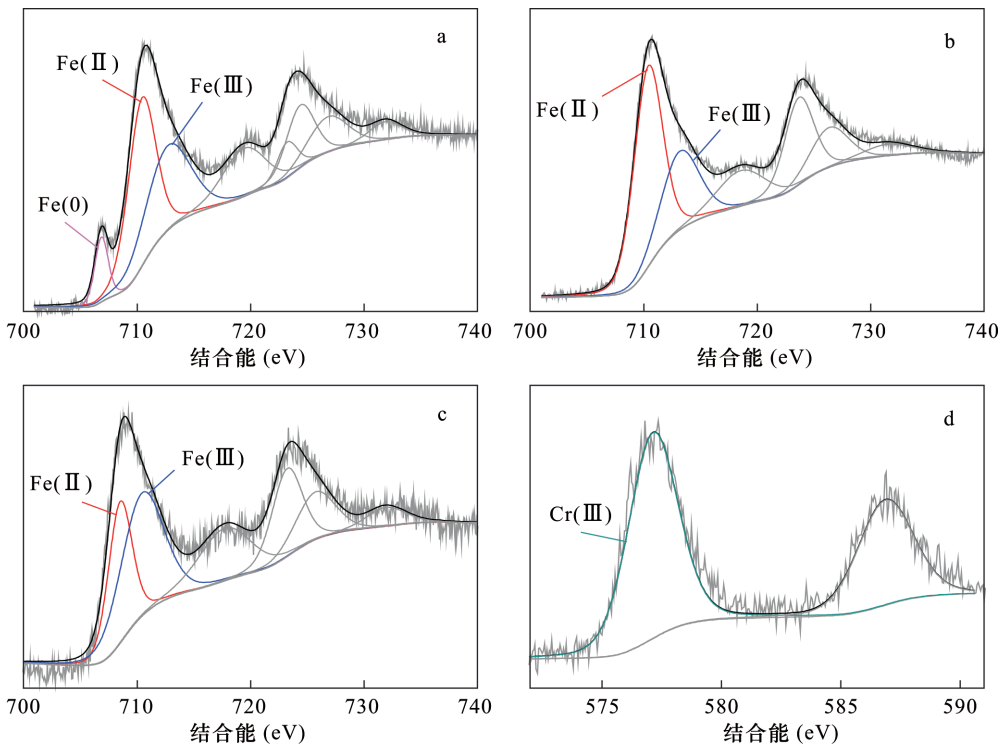


图 4 B-Fe/Ni 的 X 射线光电子能谱表征谱图:反应前(a)的 Fe 谱;降解 TCE 后(b)的 Fe 谱;去除 TCE 和 Cr(VI)后(c)的 Fe 谱;(d) Cr 谱

Fig.4 XPS spectra of B-Fe/Ni before and after being reacted with TCE and Cr(VI)

个表面控制的电化学反应过程,Fe⁰失去电子被氧化成 Fe(II),同时氯代烷烃获得电子后转化为烃类,氯原子生成氯离子释放到溶液中^[31]。因此本体系中,TCE 经过脱氯还原作用几乎完全脱氯。为了确认脱氯反应后是否存在中间产物残留,运用气相色谱-质谱对反应后的溶液样品进行分析,分析结果中并未检出二氯乙烯、一氯乙烯,进一步说明了B-Fe/Ni对TCE的降解是完全彻底的脱氯加氢作用。

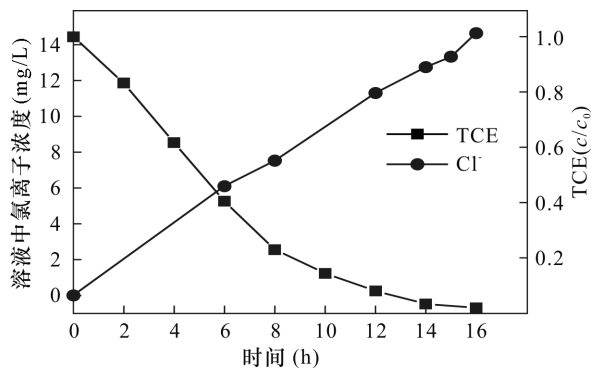


图 5 TCE 降解过程中溶液氯离子浓度变化

Fig.5 Variations of chloride ion concentrations during degradation of TCE in solution

2.5 B-Fe/Ni 同步去除 TCE 和 Cr(VI) 的机制解析

由实验结果(图 2)可知,B-Fe/Ni 去除 Cr(VI)

的速率不受 TCE 共存的影响,但溶液中共存不同浓度的 Cr(VI)对 B-Fe/Ni 降解 TCE 反应速率有明显影响,Cr(VI)浓度越高,TCE 降解受到的抑制越显著。这种相互作用过程,可以通过图 6 示意图探讨其机制。Cr(VI)由于静电作用和表面络合作用,以较快的速度容易吸附到 B-Fe/Ni 上,一部分 Cr(VI)被 B-Fe/Ni 直接还原为 Cr(III),另一部分 Cr(VI)被 B-Fe/Ni 与水腐蚀生成的 Fe(II)还原成 Cr(III),Cr(III)与 Fe(III)均能形成共沉淀附着于 B-Fe/Ni 表面。同时,B-Fe/Ni 作为电子供体,使 TCE 接受电子从而发生还原脱氯作用。但是,由于产物如 Cr-Fe 络合物、Fe 氧化物等覆盖了 B-Fe/Ni 表面部分活性位点,导致后来吸附的 TCE 与 B-Fe/Ni 的接触面减少,TCE 的降解速率下降。B-Fe/Ni 中负载的金属镍不仅充当了收集产物 H₂ 的载体,还可作为催化剂促进 H₂ 和 H⁺ 向原子 H 的转变,相对于普通纳米零价铁,能加速 TCE 降解。

3 结论

运用纳米零价铁技术能有效地原位修复地下水污染,但是针对普遍存在的复合污染同步修复的研究还不多见。本文在前期合成膨润土负载纳米铁镍工作基础上,通过实验证实了新型纳米铁材料

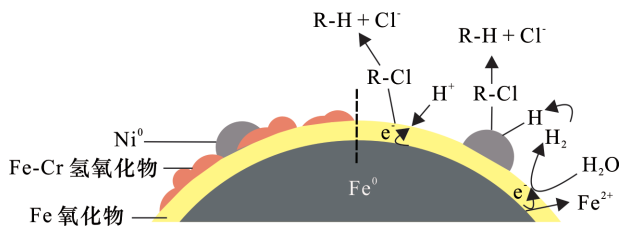


图6 B-Fe/Ni同步去除TCE和Cr(VI)反应机制示意图

Fig. 6 Mechanism diagram of simultaneous removal of TCE and Cr(VI) by B-Fe/Ni

B-Fe/Ni能同步高效修复水中TCE和Cr(VI)复合污染。研究表明,B-Fe/Ni能对TCE完全脱氯降解并快速去除Cr(VI),但是共存一定浓度的Cr(VI)与B-Fe/Ni作用,生成的Fe-Cr共沉淀覆盖于表面活性位点,会降低TCE的降解速率。这些成果对于开发并评估新型纳米铁材料的实际应用效果,以及根据实际地下水共存污染物的特征及浓度范围,选取合适的试剂种类、用量以及纳米铁浆液注射方式,实现高效、经济的修复目标,具有重要参考意义。

4 参考文献

- [1] Lefevre E, Bossa N, Wiesner M R, et al. A review of the environmental implications of *in situ* remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 889 - 901.
- [2] Gillham R W, O'hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*, 1994, 32(6): 958 - 967.
- [3] Magdalena S, Patryk O, Yong S O. Review on nano zero-valent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 618 - 632.
- [4] Zou Y D, Wang X X, Ayub K, 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 and Technology*, 2016, 50: 7290 - 7304.
- [5] Zhao X, Liu W, Cai Z Q, et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation[J]. *Water Research*, 2016, 100: 235 - 266.
- [6] Su Y, Adeleye A S, Huang Y X, et al. Simultaneous removal of cadmium and nitrate in aqueous media by nanoscale zerovalent iron (nZVI) and Au doped nZVI particles[J]. *Water Research*, 2014, 63: 102 - 111.
- [7] Qian D X, Su Y M, Huang Y X, et al. Simultaneous molybdate (Mo(VI)) recovery and hazardous ions immobilization via nanoscale zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 698 - 706.
- [8] Fu F, Han W, Huang C, et al. Removal of Cr(VI) from wastewater by supported nanoscale zero-valent iron on granular activated carbon[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(13-15): 2680 - 2686.
- [9] Pang Z, Yan M, Jia X, et al. Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2014, 26(2): 483 - 491.
- [10] Choi H, Souhail R A, Shirish A, et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs[J]. *Chemistry Materials*, 2008, 20: 3649 - 3655.
- [11] Lin C H, Shinh Y H, MacFarlane J, et al. Amphiphilic compounds enhance the dechlorination of pentachlorophenol with Ni/Fe bimetallic nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 59 - 67.
- [12] Zhao D, Cheng J, Cheng J W. One-step synthesis of bentonite-supported nanoscale Fe/Ni bimetallics for rapid degradation of methyl orange in water[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12: 461 - 466.
- [13] Wang S H, Han Y T, Cao X, et al. Enhanced degradation of trichloroethylene using bentonite-supported nanoscale Fe/Ni and humic acids[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14: 237 - 242.
- [14] Weng X L, Cai W L, Lan R F, et al. Simultaneous removal of amoxicillin, ampicillin and penicillin by clay supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 562 - 569.
- [15] 樊文井, 成岳, 余淑贞, 等. 流变相法制备包覆型CMC-Fe⁰及降解水中TCE的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 2161 - 2167.
- [15] Fan W J, Cheng Y, Yu S Z, et al. Preparation of coated CMC-Fe⁰ using rheological phase reaction method and research on degradation of TCE in water[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6): 2161 - 2167.
- [16] Rajajayavel S R C, Ghoshal S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron[J]. *Water Research*, 2015, 78: 144 - 153.
- [17] Gu M B, Farooq U, Lu S G, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by rGO supported nZVI catalyst under several oxic environments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 35 - 44.
- [18] 王谦, 李延, 孙平, 等. 含铬废水处理技术及研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(A2): 150 - 156.
- [18] Wang Q, Li Y, Sun P, et al. The treatment technology and research progress of hexavalent chromium-containing

- wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36 (A2): 150 – 156.
- [19] Fu F L, Ma J, Xie L P, et al. Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 128 : 822 – 827.
- [20] 张保科,王蕾,马生凤. 电感耦合等离子体质谱法测定含气天然矿泉水中的铬 [J]. 岩矿测试, 2013, 32 (4): 568 – 571.
Zhang B K, Wang L, Ma S F. Quantification of Cr in natural sparkling mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (4): 568 – 571.
- [21] Mayer K U, Blowes D W, Frind E O. Reactive transport modeling of an *in situ* reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater [J]. Water Resources Research, 2001, 37 (12): 3091 – 3103.
- [22] 李志雄,韩奕彤,徐永强,等. 动态光散射技术原位表征天然有机质存在下纳米零价铁的团聚效应 [J]. 岩矿测试, 2016, 35 (6): 634 – 641.
Li Z X, Han Y T, Xu Y Q, et al. *In situ* measurement of aggregation effect of nanoscale zero-valent iron in the presence of natural organic matter based on the dynamic light scattering technique [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35 (6): 634 – 641.
- [23] 李晨桦,陈家玮. 膨润土负载纳米铁去除地下水中六价铬研究 [J]. 现代地质, 2012, 26 (5): 932 – 938.
Li C H, Chen J W. A study on bentonite-supported nano iron for removal of Cr (VI) in groundwater [J]. Geoscience, 2012, 26 (5): 932 – 938.
- [24] Shi L N, Zhang X, Chen Z L. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Water Research, 2011, 45 : 886 – 892.
- [25] Chen J W, Xiu Z M, Lowry G V, et al. Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zerovalent iron [J]. Water Research, 2011, 45 (5): 1995 – 2001.
- [26] Li Y, Li X Q, Han D H, et al. New insights into the role of Ni loading on the surface structure and the reactivity of nZVI toward tetrabromo- and tetrachlorobisphenol A [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 311 : 173 – 182.
- [27] Sahu R S, Bindumadhavan K, Doong R. Boron-doped reduced graphene oxide-based bimetallic Ni/Fe nanohybrids for the rapid dechlorination of trichloroethylene [J]. Environmental Science-Nano, 2017, 4 (3): 565 – 576.
- [28] 黄潇月,王伟,凌岚,等. 纳米零价铁与重金属的反应:“核-壳”结构在重金去除中的作用 [J]. 化学学报, 2017, 75 (6): 529 – 537.
Huang X Y, Wang W, Ling L, et al. Heavy metal-nZVI reactions: The core-shell structure and applications for heavy metal treatment [J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75 (6): 529 – 537.
- [29] Fu R B, Yang Y P, Xu Z, et al. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S – nZVI) [J]. Chemosphere, 2015, 138 (3): 726 – 734.
- [30] 李云琴,许俊鸽,周海瑞,等. 包覆型纳米铁的制备及其降解三氯乙烯的性能研究 [J]. 环境学报, 2014, 34 (12): 2985 – 2990.
Li Y Q, Xu J G, Zhou H R, et al. Preparation and application of encapsulated nanoscale zero-valent iron in the degradation of trichloroethene [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34 (12): 2985 – 2990.
- [31] 黄园英,王倩,韩子金,等. 利用扫描电镜技术研究纳米 Ni – Fe 颗粒对四氯化碳快速脱氯的机理 [J]. 岩矿测试, 2015, 34 (3): 342 – 352.
Huang Y Y, Wang Q, Han Z J, et al. Kinetics and mechanism of carbon tetrachloride rapid reduction by nanoscale Ni-Fe particles using scanning electron microscope [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (3): 342 – 352.

Simultaneous Removal of TCE and Cr (VI) in Groundwater by Using Bentonite-supported Nanoscale Fe/Ni

DENG Ri-xin^{1,2}, LUO Wei-jia³, HAN Yi-tong^{1,2}, LI Zhi-xiong^{1,2}, CHEN Jia-wei^{1,2*}

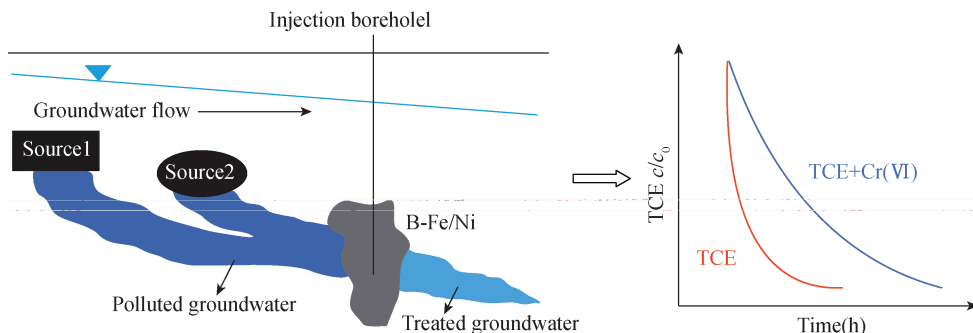
(1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Beijing 100083, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

3. School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineer and Architecture, Beijing 102616, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Coexisting TCE and Cr(VI) were simultaneously and efficiently removed by B-Fe/Ni.
- (2) Fast Fe-Cr co-precipitation occupied reactivity sites of B-Fe/Ni and inhibited TCE degradation.
- (3) TCE degradation by B-Fe/Ni was completely dechlorinated.

**ABSTRACT**

BACKGROUND: The injection of nanoscale zero valent iron particles (nZVI) into groundwater has been recently developed as an *in-situ* groundwater remediation technology. Most researches focused on how to remove a single type pollutant and the related mechanism. However, cases on the coexisting multiple pollutants in groundwater should not be ignored.

OBJECTIVES: To synthesize the bentonite-supported nanoscale Fe/Ni bimetal (B-Fe/Ni), in order to remove typical pollutants of trichloroethylene (TCE) and hexavalent chromium [Cr(VI)] which exhibit high reactivity and are more stable to remediate contaminated water. Also, to assess the performance of B-Fe/Ni on the removal of coexisting TCE and Cr(VI) and to determine the reaction mechanism.

METHODS: B-Fe/Ni was synthesized by one-step method and the batch experiments were conducted on the removal of TCE coexisting with different concentration of Cr(VI) by B-Fe/Ni. The samples of B-Fe/Ni were characterized before and after the reaction, and the contents of TCE and Cr(VI) were also monitored.

RESULTS: B-Fe/Ni can efficiently remediate Cr(VI) and TCE in water. B-Fe/Ni (1 g/L) could completely remove Cr(VI) (50 mg/L) in 2 h in the presence of coexisting TCE (0.1 mmol/L). However, the degradation rate of TCE by B-Fe/Ni was decreased with increased initial concentration of Cr(VI) (0, 10, 30, 50 mg/L). According to TEM-EDS and XPS for B-Fe/Ni before and after reaction, it is shown that Fe-Cr co-precipitation from the fast interaction of B-Fe/Ni with Cr(VI) occupied the reactive sites on the surface of B-Fe/Ni, mitigating the degradation of TCE. According to the final products of TCE degradation, it is shown that TCE was completely dechlorinated.

CONCLUSIONS: B-Fe/Ni is suitable for the remediation of groundwater combined pollution. In practical applications, it is necessary to consider the mutual influence of multiple pollutants and select the appropriate reagent dosage and injection method. The proposed method has important theoretical significance and application for the development of ZVI repair technology.

KEY WORDS: bentonite-supported nanoscale Fe/Ni bimetal; trichloroethylene; hexavalent chromium; coexisting pollutants in groundwater; groundwater remediation