

Diss. ETH No. 13139

**Influence of pH, Organic Ligands, and Mineral Surfaces
on the Reduction of Chromium(VI) by Iron(II)**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
IGNAZ J. BUERGE
Dipl. Natw. ETH
born November 20, 1969
citizen of Mosnang (St. Gallen)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner
Dr. Stephan J. Hug, co-examiner
Prof. Dr. Bruce R. James, co-examiner

Zürich 1999

Zusammenfassung

Hohe Umsatzmengen, zahlreiche Altlasten, hohe Mobilität und Gefahr von Trinkwasserkontaminationen und hohe Toxizität und Ökotoxizität sind die Gründe, weshalb Chrom(VI)-Verbindungen als Hauptverschmutzungssubstanzen eingestuft werden. Chemische Reaktionen, durch welche Cr(VI) zu Cr(III)-Verbindungen reduziert werden, sind von speziellem Interesse, da Cr(III) praktisch ungiftig ist und es sich in der Umwelt ziemlich immobil verhält. Ein wichtiges Reduktionsmittel in Böden und natürlichen Gewässern ist Eisen(II).

Diese Dissertation untersuchte Kinetiken und Reaktionsmechanismen von Cr(VI)-Reduktionen durch Fe(II)-Verbindungen in homogenen und heterogenen Modellsystemen und Bodensuspensionen im Labor. Die wichtigsten analytischen Methoden waren UV-VIS mit Multikomponenten-Analyse für die Bestimmung von Cr(VI) und Fe(III)-Carboxylaten, kolorimetrische Methoden und ICP-OES für Metallanalysen und Kapillarzonenlektrophorese für die Identifikation von Cr(III)-Carboxylaten.

Unter typischen Umweltbedingungen erfolgt die Reduktion von mikromolaren Konzentrationen von Cr(VI) durch Fe(II) innerhalb von Sekunden bis Stunden. Die Kinetik ist im wesentlichen bestimmt durch die Spezierung von Fe(II). Oberhalb von pH 4 unterliegt der Redoxprozess einem Geschwindigkeitsgesetz, das Reaktionen mit freiem Fe^{2+} , Fe(II)-Hydroxo-Spezies, organischen Fe(II)-Komplexen und auf Mineraloberflächen sorbierten Fe(II) Spezies berücksichtigt:
$$-d[\text{Cr(VI)}]/dt \approx (k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_2[\text{FeOH}^+] + k_3[\text{Fe(OH)}_2^0] + \sum k_L[\text{Fe(II)L}] + \sum k_S[>\text{S}\cdot\text{Fe(II)}]) \cdot [\text{Cr(VI)}].$$

In DOC-freien, homogenen Lösungen zeigt die Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II) eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit mit einer minimalen Rate um pH 4. Mit zunehmendem pH wird die Reaktion hauptsächlich durch die sehr reaktiven Fe(II)-Hydroxo-Komplexe bestimmt. Unterhalb von pH 4 gewinnt ein anderer, früher beschriebener Reaktionsmechanismus an Bedeutung.

Die Redoxreaktion ist stark beeinflusst durch Fe(II)-komplexierende, organische Verbindungen. Fe(III)-stabilisierende Liganden wie etwa Carboxylate

oder Phenolate beschleunigen die Reaktion, während Fe(II)-stabilisierende Liganden wie Phenanthrolin die Reaktion praktisch stoppen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_L variieren mehr als zehn Größenordnungen und nehmen zu mit abnehmendem Reduktionspotential der sich bildenden Fe(III)-Komplexe. Der fast lineare Zusammenhang zwischen $\log k_L$ und E_H^0 (Fe(III)L) kann durch Markus-Theorie und klassische kinetisch-thermodynamische Konzepte beschrieben werden.

Die Reaktivität von Fe(II) nimmt auch zu durch Sorption auf Siliziumoxid, Tonmineralien und Fe(III)-(Hydr)oxiden, ähnlich wie durch Komplexierung durch gelöste OH⁻- oder Carboxylat-Liganden. Im Gegensatz dazu verlangsamt die Cr(VI)-Adsorption auf Al₂O₃ die Reaktion geringfügig. Bei pH 5 nehmen die Reduktionsraten in der folgenden Reihenfolge ab: α -FeOOH \approx γ -FeOOH \gg Montmorillonit $>$ Kaolinit \approx SiO₂ \gg Al₂O₃. Während adsorbiertes Cr(VI) reduzierbar ist durch Fe(II), ist Cr(VI) im schwerlöslichen BaCrO₄, das sich in einigen Böden bilden kann, mehr oder weniger vor Reduktion geschützt.

Ähnliche Kinetiken wurden mit natürlichem Bodenmaterial beobachtet. Ausgewählte Horizonte eines Podzols (O, E, B_{Fe}) wurden mit den Modellsystemen (Carboxylate, SiO₂, FeOOH/Al₂O₃) verglichen und zeigten qualitativ dasselbe Verhalten. Ausserdem wurde ein Cr(VI)-kontaminierter, alkalischer Boden mit unterschiedlichen Mengen und Formen von Fe(II) behandelt.

Die Charakterisierung der Cr(III)-Produkte ist relevant im Hinblick auf Mobilität und Oxidation durch Mn(III/IV)-Mineralien. In homogenen Lösungen wurden amorphe Cr(III)/Fe(III)-Kolloide beobachtet, während auf gewissen Mineralien teilweise kristalline Oberflächenausfällungen gefunden wurden. Lösliche Cr(III)-Carboxylate konnten in Gegenwart von organischen Liganden identifiziert werden.

Die vorliegenden kinetischen Daten und Reaktionswege sind wichtig für das Verständnis des Verhaltens von Cr(VI) in natürlichen Systemen, für die Optimierung von Fe(II)-Mineral-Mischungen als Reduktionsmittel für Cr(VI) in technischen Systemen und für die Evaluation von Sanierungsstrategien für Cr(VI)-kontaminierte Wässer und Böden durch Fe(II).

Summary

High production volumes, numerous polluted sites, high mobility and danger of drinking water contamination, combined with serious toxicity and ecotoxicity, are the reasons to rank chromium(VI) compounds among the priority pollutants. Chemical reactions by which Cr(VI) is reduced to Cr(III) compounds are of special interest as Cr(III) is essentially non-toxic and usually quite immobile in the environment. An important reductant in soils and natural waters is iron(II).

This dissertation investigated kinetics and reaction mechanisms of Cr(VI) reductions by Fe(II) compounds, in homogeneous and heterogeneous model systems and soil suspensions in the laboratory. The main analytical methods were UV-VIS with multicomponent analysis for determination of Cr(VI) and Fe(III) carboxylates, colorimetric methods and ICP-OES for metal analysis, and capillary electrophoresis for identification of Cr(III) carboxylates.

Under conditions typically prevailing in the environment, the reduction of micromolar concentrations of Cr(VI) by Fe(II) occurs within seconds to hours. The kinetics is mainly determined by the speciation of Fe(II). At $\text{pH} > 4$, the redox process obeys a rate law that considers reactions with free Fe^{2+} , Fe(II) hydroxo species, organic Fe(II) complexes, and Fe(II) species sorbed on the surface of minerals: $-\text{d}[\text{Cr(VI)}]/\text{dt} \approx (k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_2[\text{FeOH}^+] + k_3[\text{Fe(OH)}_2^0] + \sum k_L[\text{Fe(II)L}] + \sum k_S[>\text{S}\cdot\text{Fe(II)}]) \cdot [\text{Cr(VI)}]$.

In DOC-free, homogeneous solutions, the reduction of Cr(VI) by Fe(II) shows a marked pH dependence with a minimal rate around pH 4. With increasing pH, the reaction is mainly driven by the highly reactive Fe(II) hydroxo complexes. Below pH 4, another, previously described reaction mechanism gains importance.

The redox reaction is strongly influenced by Fe(II)-complexing organic compounds. Fe(III)-stabilizing ligands such as carboxylates or phenolates

accelerate the reaction whereas Fe(II)-stabilizing ligands like phenanthroline essentially stop the reaction. The rate coefficients k_L vary by more than ten orders of magnitude and increase with decreasing electron reduction potential of the forming Fe(III) complexes. The nearly linear relationship between $\log k_L$ and E_H^0 (Fe(III)L) can be described by Marcus theory and classical kinetic-thermodynamic concepts.

The reactivity of Fe(II) is also increased by sorption on silica, clay minerals, and Fe(III) (hydr)oxides, similar to the effect of complexation by dissolved OH⁻ or carboxylate ligands. By contrast, Cr(VI) adsorption on Al₂O₃ slightly slows down the reaction. At pH 5, the reduction rates decrease in the order α -FeOOH \approx γ -FeOOH \gg montmorillonite $>$ kaolinite \approx SiO₂ \gg Al₂O₃. Whereas adsorbed Cr(VI) is reducible by Fe(II), Cr(VI) in the barely soluble BaCrO₄, which can be formed in some soils, is largely protected from reduction.

Similar kinetics were obtained with natural soil material. Selected horizons of a forested podzol (O, E, B_{Fe}) were compared with the model systems (carboxylates, SiO₂, FeOOH/Al₂O₃) and showed qualitatively the same behaviour. In addition, a Cr(VI)-contaminated alkaline soil was treated with different amounts and forms of Fe(II).

The characterization of the Cr(III) products is relevant with respect to mobility and reoxidation by Mn(III/IV) minerals. Amorphous Cr(III)/Fe(III) colloids were observed in homogeneous solution whereas partly crystalline surface precipitates were found on certain minerals. Soluble Cr(III) carboxylates could be identified in the presence of organic ligands.

The presented kinetic data and reaction pathways are important for understanding the behaviour of Cr(VI) in natural systems, for the optimization of Fe(II)/mineral mixtures as reductants of Cr(VI) in technical systems, and for the evaluation of remediation strategies of Cr(VI)-contaminated waters and soils by Fe(II).