

## Fe<sup>0</sup> 去除地下水中六价铬的研究

李雅 张增强\* 唐次来 易磊

(西北农林科技大学 资源与环境学院,陕西 杨凌 712100)

**摘要** 为了研究零价铁去除水中 Cr(VI)的效果及影响因素。在实验室条件下,通过批试验,考察了铁粉预处理、铁粉用量、初始 pH 及阳离子对六价铬去除的影响。结果表明:零价铁能够有效、快速的去除污染水体中的六价铬,机理为氧化还原和共沉淀;其去除率受铁粉预处理、铁粉投加量、初始 pH 及阳离子的影响;在酸性条件下,Fe<sup>2+</sup> 浓度可以作为六价铬是否完全去除的指示剂。

**关键词** 零价铁; 六价铬; 地下水; 氧化还原; 共沉淀

中图分类号 X 523

文章编号 1007-4333(2011)02-0160-05

文献标志码 A

## Simulation on reduction of hexavalent chromium from groundwater using zero valent iron

LI Ya, ZHANG Zeng-qiang\*, TANG Ci-lai, YI Lei

(College of Resource and Environmen, Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100, China)

**Abstract** In order to provide guidance for practical application in the remediation of groundwater pollution, the influencing factors of reduction of hexavalent chromium from solution were studied by batch experiment at laboratory scale, such as pretreated, amount of iron, initial pH and cation. The results showed that hexavalent chromium was removed quickly and effectively by zero valent iron, removal mechanism was redox and coprecipitation; the removal ratio was effected by the pretreatment with acid and nickelaqe, the amount of iron, initial pH and cation; Fe<sup>2+</sup> could be used as an indicator for complete reduction of hexavalent chromium in the acidic condition.

**Key words** zero valent iron; hexavalent chromium; groundwater; redox; coprecipitation

铬(Cr)及其化合物被广泛应用于工业制造、印染、防腐、皮革染色等领域。含 Cr(VI)的废水排放会对土壤、地表水及地下水造成污染,通过食物链的逐级转移,在人体内蓄积,可严重危害人体健康<sup>[1]</sup>。水体中的铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)形式存在,其中 Cr(VI)在水体中随溶液 pH 不同,以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 等形态共存,而 Cr(III)容易水解成 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀从水体中分离,因此水体中 Cr(VI)远比 Cr(III)活泼,易迁移,其毒性是 Cr(III)的 100 倍<sup>[2,3]</sup>。

零价铁(zero valent iron, ZVI)修复技术是近 20 年来国际上新兴的水污染原位修复技术,它在修复由卤代烃、卤代芳烃、有机氯农药以及一些有毒污染物(铬、钼、硒、铀、砷等)引起的水污染中显示出良

好的应用前景<sup>[4-6]</sup>,尤其在修复铬污染水体中有很大优势,且成本低廉,操作简便,不易引起后续污染。例如文献[7]利用零价铁还原水中的硝酸盐,取得了很好的效果。本研究以对环境及健康危害严重的 Cr(VI)作为研究对象,在实验室条件下,研究用还原铁粉去除 Cr(VI)的效果,考察铁粉预处理、铁粉用量、pH 以及阳离子对去除效果的影响,为零价铁实际修复 Cr(VI)污染水体、土壤提供技术参考。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

还原铁粉(Fe<sup>0</sup>)形状不规则(图 1),粒径大约 50 μm,密度为 2.62 g/cm<sup>3</sup>。重铬酸钾:优级纯,配成 100 mg/L 标准储备液;试验所需浓度的铬液现用现配。

收稿日期:2010-06-02

基金项目:陕西省自然科学基金(2005C105)

第一作者:李雅,博士研究生,E-mail:liyafuzhou@yahoo.com.cn

通讯作者:张增强,教授,博士生导师,主要从事环境污染修复方面的研究,E-mail:zhangzq58@126.com



图1 铁粉扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrograph of iron

阳离子来源: FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O。

铁粉预处理:用 0.5 mol/L 的 HCl 搅拌浸泡,直到产生大量气体为止(3~5 min),然后再用去离子水洗去表面的残留酸,直到洗涤液为中性为止。

## 1.2 试验方法

除特别说明外,铁粉用量均为 0.50 g,铬液质量浓度均为 5 mg/L,反应时间均为 60 min。将称取的铁屑放入盛有 200 mL 铬液的锥形瓶中,立即用薄膜封口。置于气浴恒温振荡器中,在温度为(25.0 ± 0.1) °C、转速为 230~240 r/min 下振荡一段时间后,取一定量上清液至离心试管中离心分离,过滤后取滤液分析。在本试验中,只控制反应的初始条件,所有样品的采集和分析都在室温下完成。

## 1.3 测定与分析方法

铁粉粒径:S-450 型扫描电子显微镜(日本日立公司);溶液 pH:pHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁

精密科学仪器有限公司);

六价铬的测定<sup>[8]</sup>:二苯碳酰二肼分光光度法,UV1102 型紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);

总铬的测定<sup>[8]</sup>:高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法,UV1102 型紫外可见分光光度计;

可溶性总铁的测定<sup>[8]</sup>:火焰原子吸收法,Z-5000 型原子吸收分光光度计(日本日立公司);

Fe<sup>2+</sup> 的测定<sup>[8]</sup>:邻菲罗啉分光光度法,UV1102 型紫外可见分光光度计。

## 2 结果与分析

### 2.1 铁粉预处理的影响

#### 2.1.1 酸洗预处理

铁粉在制造、运输及储存过程中,容易在表面形成氧化物膜而阻碍反应的进行。因此,用稀酸将其表面的氧化膜去除有利于反应进行。本试验中,分别用稀 HCl 预处理 0.50 和 1.00 g 还原铁粉,比较其去除六价铬的效果,结果如图 2(a)。与未经酸洗预处理的还原铁粉相比,经过酸洗预处理的还原铁粉与六价铬的反应更快,去除率更高。0.50 和 1.00 g 还原铁粉在前 30 min 内对六价铬的去除率基本一致,小于 20%;30 min 后,二者对六价铬的去除率均有所上升,1.00 g 还原铁粉上升速度明显更快。在反应时间内,0.50 和 1.00 g 酸洗铁粉对六价铬的去除率远大于 0.50 和 1.00 g 还原铁粉,在反应 60 min 后,前两者去除率已接近 100%,而后两者去除率分别为 25.98% 和 75.56%。同样有研究表明,酸洗的零价铁能更快的降解三氯乙烯<sup>[9]</sup>和硝酸盐<sup>[10]</sup>。

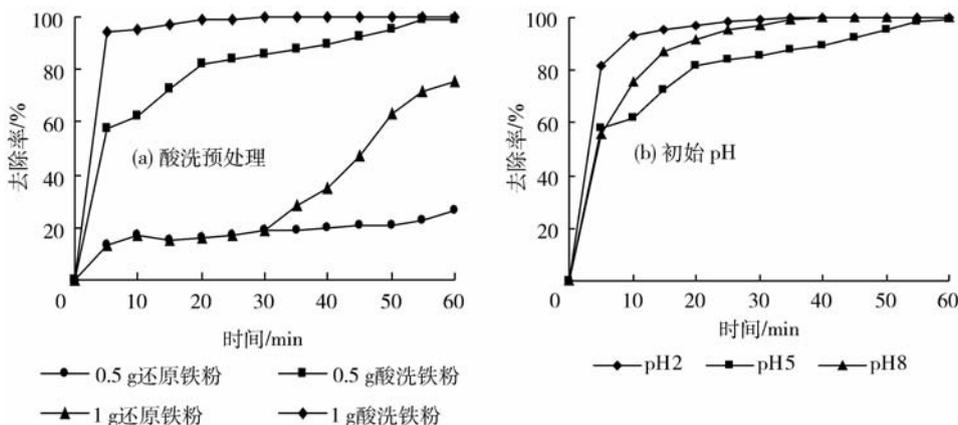


图2 酸洗预处理、初始 pH 对六价铬去除的影响

Fig. 2 The effect of acid pretreated iron and initial pH on hexavalentchromium removal

### 2.1.2 镀活泼金属的影响

在零价铁修复污染物的研究中,经常在铁粉表面镀上一层活泼金属来促进污染物的还原。例如 Dries 等<sup>[11]</sup>的研究结果表明镍的存在能加快零价铁对氯乙烯和 Cr(VI) 的去除效果。铝和锌也是活泼金属,它们的活性比铁高,理论上它们还原六价铬的速率比铁快。因此本研究考察了镀镍、加铝、加锌对铬去除的影响。其中 Ni/Fe, Al/Fe, Zn/Fe 质量比均为 1/10, 反应 15 min 后,六价铬的去除率分别为 88.42%、84.68% 和 60.38%, 而酸洗铁粉去除率为 72.52%。反应刚开始的 5 min 镀镍与未镀镍铁粉去除率相差不大,但随着反应的进行,镀镍铁粉去除率显著上升,反应 15 min 后,达到 88.42%, 此时未镀镍的铁粉去除率为 72.52%。Cheng<sup>[10]</sup>等研究提高硝酸盐去除率的方法时,考察了零价铁粉镀镍对硝酸盐还原的影响,结果显示: Ni 的存在有助于电子在金属表面与硝酸盐之间的传递。因此在本研究中,刚开始时有足够的铁粉表面与六价铬反应,镍的

作用并不明显,但随着反应的进行,铁粉表面附上一些氧化物以后,电子传递减慢。而镀镍的铁粉电子传递依然很快,因此有很好的反应速率,也就是说镍的存在能减弱铁粉表面氧化物的阻碍作用,起到加快电子传递的作用,从而促进六价铬的去除。

此外刘娜<sup>[12]</sup>等研究了锌粉降解地下水中的农药阿特拉津表明: 锌比铁反应活性高,但可能由于本试验加入的锌粉粒径较大、比表面积很小,结果加了锌的体系并没有促进反应的现象出现。

### 2.2 铁粉投加量的影响

分别取 0.25、0.50 和 1.00 g 酸洗后还原铁粉投入到铬液中,反应 25 min。结果表明随着还原铁粉用量由 0.25 增加到 1.00 g,六价铬的去除率由 62.71% 增加到 99.25%。使用 SPSS 13.0 对反应过程中的六价铬浓度和时间进行曲线估计(表 1)。铁粉用量不同时,六价铬的去除符合准一级动力学模型,且随着铁粉用量的增加,反应速率常数增大,这和前人<sup>[3,13]</sup>的研究结果一致。

表 1 不同铁粉用量六价铬去除的动力学方程

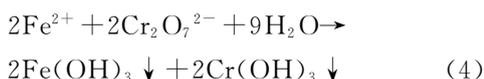
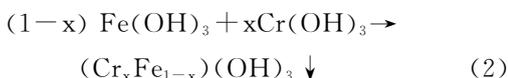
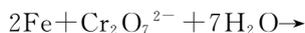
Table 1 Kinetics model of hexavalent chromium in the different amount of iron powder using condition

铁粉用量/g	估计方程	速率常数/h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	F	显著度
0.25	$\rho = 5e^{-2.4686t}$	2.4686	0.991	1177.63	<0.001
0.50	$\rho = 5e^{-4.0816t}$	4.0816	0.977	466.87	<0.001
1.00	$\rho = 5e^{-13.4010t}$	13.4010	0.941	79.53	<0.001

注:  $\rho$  为反应后六价铬的质量浓度, mg/L;  $t$  为反应时间, h。

### 2.3 pH 的影响

考察溶液初始 pH 对铬去除率的影响, 结果如图 2(b)。pH=2, pH=5 时, 反应过程中可溶性总铁、Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 的变化见图 3。零价铁可以与 Cr(VI) 发生如下反应:



Dries 等<sup>[11]</sup>研究表明: 在零价铁去除铬的过程中, 反应(1)、(2)为主要反应, 反应(3)、(3')比(1)、(2)慢得多。Ponder<sup>[13]</sup>和 Chang<sup>[14]</sup>认为零价铁去除

六价铬的产物是生成 Fe(OH)<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub> 和 (Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)(OH)<sub>3</sub>。Chang<sup>[14]</sup>考察了初始 pH 为 2~10 时, 零价铁对六价铬的去除, 结果表明: 当初始 pH 为 3 时, 伴随着六价铬的去除主要发生铁腐蚀和氧化还原反应; 当初始 pH 为 8 或 10 时, 主要发生铁腐蚀、铁粉表面钝化以及沉淀。由图 2(b) 可见, 反应前 5 min, 去除率随初始 pH 上升而下降; 而 5 min 后, 虽然初始 pH 为 2 时去除率仍然最大, 但初始 pH 为 8 时去除率超过了初始 pH 为 5 时铬液, 与文献<sup>[15]</sup>报道随着 pH 的上升, 铬的去除率下降稍有不同。这是因为本研究在考察 pH 的影响时, 用的铁粉为酸洗过的铁粉, 铁粉表面会存在 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup>, 且在 pH 为 8 时, 对六价铬去除起主要作用的是金属离子的沉淀作用。而且生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub> 的最佳 pH 在 8 左右<sup>[14]</sup>, 那么由于生成的沉淀 Fe(OH)<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub> 析出, 使得反应向正反应方向移动。因此, 反应 5 min 后初始

pH 为 8 时体系 Cr(VI) 去除率大于初始 pH 为 5 时的去除率。

图 3 可示反应初始的 10 min, 可溶性总铁与 Fe<sup>3+</sup> 都有一个急剧上升的过程; 随着反应的进行, Fe<sup>3+</sup> 形成 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀, 所以溶液中 Fe<sup>3+</sup> 浓度下降, 同时, 反应液中观察到少许红褐色絮状物; 反应后期, 随着可溶性总铁的上升, Fe<sup>3+</sup> 浓度也随之上升。初始 pH 为 2 时, 溶液中的可溶性总铁浓度大于初始 pH 为 5 时, 这主要是因为 pH 为 2 时的强酸性环境中, 零价铁易发生腐蚀。反应 30 min

后, 初始 pH 为 2 时溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 浓度为 6.72 mg/L, 而初始 pH 为 5 时溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 浓度几乎为零。这是因为, 当初始 pH 为 2 时, 反应 30 min 后, 六价铬的去除率接近 100%, 溶液中几乎没有六价铬, 反应(4)无法进行, 也就是说没有氧化剂将 Fe<sup>2+</sup> 氧化为 Fe<sup>3+</sup>。而当初始 pH 为 5 时, 反应 30 min 后, 由于六价铬的存在, 那么反应(3)生成的少量 Fe<sup>2+</sup> 被氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 所以 Fe<sup>2+</sup> 浓度几乎为零。因此, 当反应液为酸性时, Fe<sup>2+</sup> 浓度可以作为六价铬是否完全去除的指示剂。

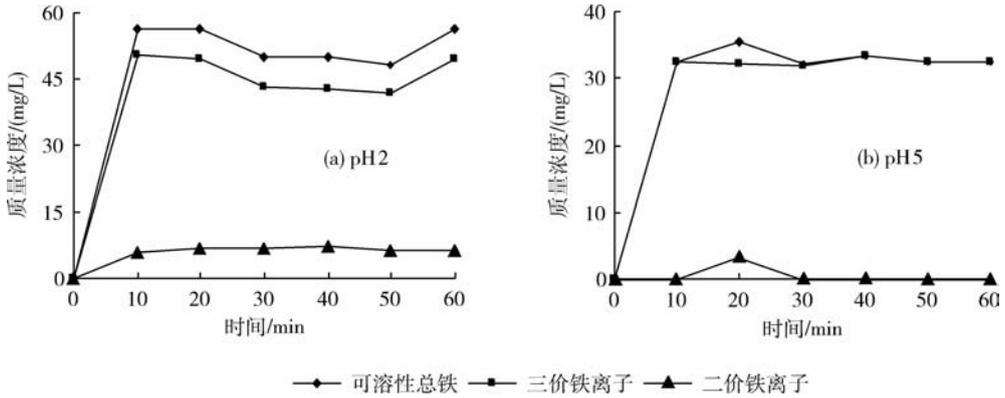


图 3 不同 pH 时总铁、Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的变化

Fig. 3 The change of total iron, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> at different pH

### 2.4 阳离子的影响

地下水中的阳离子可以影响零价铁的去污能力。有研究表明, Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的存在能加快零价铁去污<sup>[16-17]</sup>, 而 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 却无明显影响<sup>[18]</sup>。Lo 等<sup>[19]</sup>研究硬度离子对 Cr(VI) 去除的影响时发现: Ca<sup>2+</sup> 单独存在时对反应的影响不大, Mg<sup>2+</sup> 单独存在造成了 Cr(VI) 去除率下降了约 17%。本研究选取 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 作为研究

对象, 考察了它们对零价铁修复 Cr(VI) 污染的影响, 所加离子浓度为 1.0 和 2.0 mmol/L, 铬液浓度为 5 mg/L、铁粉用量为 0.50 g(经稀 HCl 预处理)。

从图 4 可示: 不同浓度的阳离子存在时, 零价铁对 Cr(VI) 的去除率顺序如下: Fe<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>, 其中 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 起促进作用, Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 起抑制作用, Mg<sup>2+</sup> 的抑制作用更明显。促进作用或抑制作用, 都随着离子浓度的增大而增大。

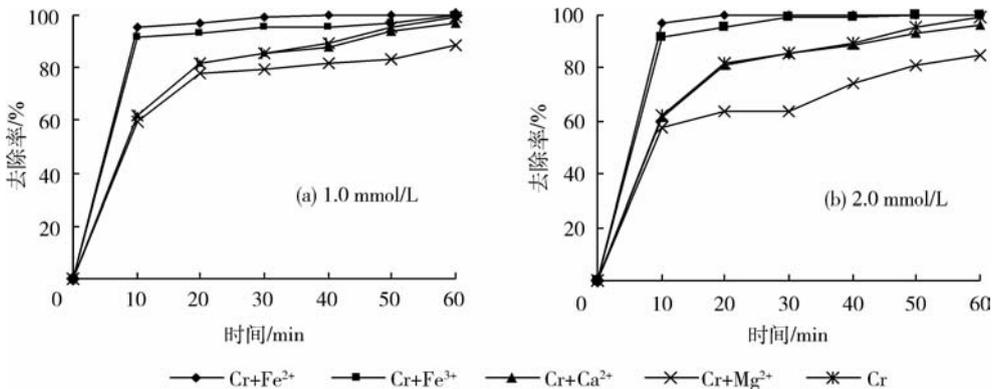
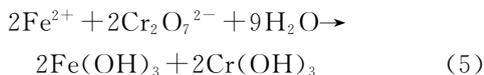


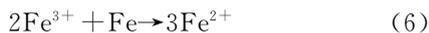
图 4 阳离子对 Fe<sup>0</sup> 修复 Cr(VI) 的影响

Fig. 4 Cr(VI) remediation by Fe<sup>0</sup> as affected by cation

$Fe^{2+}$  的存在对  $Fe^0$  修复污染物非常重要,例如文献<sup>[20]</sup>在考察阳离子对  $Fe^0$  还原硝酸盐的影响时,发现只要有足够的  $Fe^{2+}$  存在,即使铁粉表面形成氧化物膜也不会阻止反应的进行,但当  $Fe^{2+}$  消耗完,反应也就停止。在本研究中, $Fe^{2+}$  可以与  $Cr(VI)$  发生如下反应:



从而促进了  $Cr(VI)$  的去除。加入的  $Fe^{3+}$  可以发生下列反应:



从而增加了溶液中的  $Fe^{2+}$  浓度,使反应加速。

Lai 等<sup>[21]</sup> 监测了一座安装在丹麦 Vapokon,用来修复卤代烃污染的 PRB, 结果发现:地下水经过 PRB 后,总碱度下降了 90.3%,其中  $Ca^{2+}$  损失了 81.7%,硫酸盐损失了 69.2%。Lo 等<sup>[19]</sup> 考察了  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  对  $Fe^0$  修复  $Cr(VI)$  的影响时发现: $Mg^{2+}$  可以与  $OH^-$  形成沉淀,这些沉淀呈葡萄状覆盖在铁粉表面,阻碍了电子的传递。在本研究中,也可能也是因为  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  生成了氢氧化物沉淀,造成了  $Cr(VI)$  去除率的下降。

### 3 结 论

零价铁能够有效、快速地去去除污染水体中的六价铬,机理为氧化还原和共沉淀;酸洗和镀镍能有效提高六价铬的去除率;铁粉投加量不同时,六价铬的去除符合准一级动力学模型,且速率常数随铁粉用量增大而增大。本试验条件下,不同初始 pH 作用下,反应前 5 min,零价铁对六价铬的去除率随 pH 上升而下降;5 min 后,零价铁对六价铬的去除率顺序如下: $pH2 > pH8 > pH5$ ;  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的存在促进零价铁去除六价铬,而  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  起抑制作用;当反应液为酸性时, $Fe^{2+}$  浓度可以作为六价铬是否完全去除的指示剂。

### 参 考 文 献

[1] Cheng S. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control[J]. Environ Sci Pollut Res, 2003, 10: 192-198

[2] 张瑞华,孙红文. 零价铁修复铬污染水体的实验室研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 2(6): 1192-1195

[3] 黄园英,刘菲,鲁雅梅. 零价铁去除  $Cr(VI)$  的批实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 349-351

[4] Blowes D W, Ptacek C J, Benner S G, et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers[J].

Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 45: 123-137

[5] Astrup T, Stipp S L, Christensen T H. Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zero-valent iron[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 4163-4168

[6] Melitas N, Chuffe M Q, Farrell J. Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zero-valent iron media: Corrosion inhibition and passive oxide effects [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 3948-3953

[7] 张增强,唐次来,邵森,等.  $Fe^0$  去除地下水中硝酸盐的条件研究[J]. 中国农业大学学报, 2008, 13(6): 37-42

[8] 中国环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[9] Ruiz N, Seal S, Reinhart D. Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 80(2): 107-117

[10] Cheng S F, Huang C Y, Liu J Y. Study of different methods for enhancing the nitrate removal efficiency of a zero-valent metal process[J]. Water Sci Technol, 2006, 53(1): 81-87

[11] Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zerovalent iron in batch and continuous flow column systems[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(21): 8460-8465

[12] 刘娜,赵勇胜,张兰英,等. 锌粉降解地下水中的农药阿特拉津[J]. 中国环境科学, 2006, 26(1): 116-119

[13] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T G. Remediation of  $Cr(VI)$  and  $Pb(II)$  aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(12): 2564-2569

[14] Chang L Y. Chromate reduction in wastewater at different pH levels using thin iron wires—a laboratory study[J]. Environ Progr, 2005, 24: 305-316

[15] Alowitz M J, Scherer M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and  $Cr(VI)$  reduction by iron metal[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 299-306

[16] Huang Y H, Zhang T C. Enhancement of nitrate reduction in  $Fe^0$ -packed columns by selected cations [J]. Journal Environmental Engineering, 2005, 131(4): 603-611

[17] Huang Y H, Zhang T C, Patrick J S. Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal[J]. Journal Environmental Quality, 2003, 32(7): 1306-1315

[18] 李胜业. 铁炭修复地下水中硝酸盐污染的理论与应用研究[D]. 天津: 南开大学, 2005

[19] Lo I M C, Lam C S C, Lai K C K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for  $Cr(VI)$  removal [J]. Water Research, 2006, 40(3): 595-605

[20] Zhang T C, Asce M, Huang Y H. Effects of surface-bound  $Fe^{2+}$  on nitrate reduction and transformation of iron oxide in zero-valent iron systems at near-neutral pH [J]. Journal of Environmental Engineering, 2006, 132(5): 527-536

[21] Lai K C K, Lo I M C, Birkelund V, et al. Field monitoring of permeable reactive barrier for removal of chlorinated organics [J]. J Environ Eng, 2005, 132(2): 199-210