

Fe⁰ 修复重金属铬铅复合污染水体的研究

李雅^{1,2} 张增强^{1*} 沈锋¹

(1. 西北农林科技大学 资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 西安航空学院 动力工程系, 西安 710077)

摘要 为研究在水体复合污染情况下, 零价铁去除污染物的效果与污染物单独存在时的差异, 通过批试验考察了零价铁去除铬铅复合污染的效果及影响因素, 比较了零价铁去除铬铅复合污染的效果与单独污染时的差异, 研究了在复合污染下, 零价铁去除污染物的动力学模型。结果表明: 在铬铅复合污染条件下, 零价铁能够有效地去除污染水体中的污染物, 去除率随铁粉投加量的增加或初始 pH 的下降而升高; 相同反应条件下, 零价铁对六价铬的去除率高于铅; 复合污染时零价铁对六价铬的去除率略小于单独污染时, 但对铅的去除率与单独污染时相比明显降低; 复合污染时零价铁对铬、铅的去除符合准一级动力学模型, 且随铁量增加或溶液初始 pH 上升, 反应速率常数增大。零价铁能够快速有效地去除污染水体中的铬铅复合污染, 去除率受铁粉投加量及反应液初始 pH 的影响; 铬铅复合污染对零价铁去除六价铬的影响不大, 但却使零价铁对铅的去除率明显降低; 复合污染时零价铁对铬、铅的去除符合准一级动力学模型。

关键词 水; 零价铁; 铬; 铅; 复合污染

中图分类号 X 523

文章编号 1007-4333(2013)03-0091-05

文献标志码 A

Remediation of Cr-Pb polluted water with Fe⁰

LI Ya^{1,2}, ZHANG Zeng-qiang^{1*}, SHEN Feng¹

(1. College of Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;

2. Department of Power Engineering, Xi'an Aeronautic University, Xi'an 710077, China)

Abstract This paper is concerned on the differences in removing Cr and Pb in single and double polluted water with Fe⁰. The influencing factors and the removal kinetics model were also involved in this co-exsiting system by batch experiment. The data indicated that Cr-Pb was effectively removed from the polluted groundwater by Fe⁰. The removal proportion was related to the added Fe⁰ quantity and the initial pH. Generally, the removal efficiency of Cr was higher than that of Pb. The removal proportion of Pb was obviously decreased at the doubly-polluted water. The removal of Cr and Pb could be fit to pseudo-first-order reaction kinetics model in co-exsiting system. The more quantity of added iron and the lower initial pH, the larger rate constants were obtained. The added Fe⁰ quickly and effectively removed both Cr and Pb from the doubly-polluted groundwater. The removal ratio depended on the added amount of iron and the initial pH.

Key words water; Fe⁰; Cr; Pb; double pollution

由于人类活动的影响, 越来越多重金属污染物通过水体进入人体, 从而给人体健康带来了许多问题^[1-2], 其中铬和铅的危害尤为严重^[3]。六价铬有毒, 可能引起铬疮、鼻中隔糜烂、血铬和肺癌等多种疾病, 属于对环境和人体有害的危险工业废物^[4], 同时也是被美国 EPA 认定的环境优先污染物^[5]。铅

及其化合物是一种不可降解的环境污染物, 性质稳定, 可通过废水、废气和废渣大量流入环境, 产生污染, 危害人体健康^[6]。作为中枢神经系统毒物, 铅对儿童健康和智能的危害非常严重^[7]。

复合污染是实际环境污染的特征, 如何修复复合污染水体一直是环境领域的研究热点之一。零价

收稿日期: 2012-09-03

基金项目: 陕西省攻关项目(2010k01-01); 西安航空院校级课题(12XQ306); 陕西省大学生创新企业训练计划项目(201211396003)

第一作者: 李雅, 讲师, 博士, 主要从事环境污染修复研究, E-mail: liyafuzhou@yahoo.com

通讯作者: 张增强, 教授, 主要从事固体废物处理与环境污染修复研究, E-mail: zhangzq58@126.com

铁可以通过还原作用去除水体中的多种污染物,自20世纪80年代末起就有利用零价铁修复卤代烃污染水体的相关报道。目前国内外研究主要是利用零价铁处理电镀废水或被某种重金属离子污染的水体,其中以六价铬和砷的研究较多^[8]。由于使用零价铁去除水体中铅污染的报道很少,Ponder等^[9]在2000年研究了纳米铁去除水体中铬、铅污染的效果。结果发现:纳米铁去除水体中六价铬污染的途径——先将其还原为三价铬,再以三价铬沉淀的形式将其从水体中去除。同样纳米铁也可以将铅以沉淀的形式从水体中去除。但是其研究主要分析了纳米铁去除这2种污染物的机理,并没有比较这2种污染物共存时与单独存在时,零价铁对它们去除效果的差异及原因。本研究比较铬铅复合污染与单独污染时,零价铁对这2种污染物去除效果的差异并且分析其形成原因,旨在为利用零价铁实际修复铬铅复合污染地下水提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料

还原铁粉(Fe^0):分析纯,粒径大约 $50\ \mu\text{m}$ 。重铬酸钾和硝酸铅:优级纯,配成 $100\ \text{mg/L}$ 标准储备液;试验所需浓度的铬液现用现配。试验用水为去离子水。

1.2 方法

1)铁粉酸洗预处理:用稀HCl搅拌直到产生气体后洗去表面的残留酸;

2)批试验:将处理后的铁粉加入装有 $200\ \text{mL}$ 铬液、铅液或铬铅混合液的锥形瓶中,立即用薄膜封口。置于气浴恒温振荡器中,在温度为 $(25.0 \pm$

$0.1)\ ^\circ\text{C}$ 、转速为 $230\sim 240\ \text{r/min}$ 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。

铁粉用量,除特别说明外,均为 $0.50\ \text{g}$;溶液含铬、铅浓度均为 $5.00\ \text{mg/L}$;反应时间,为 $60\ \text{min}$;除初始pH影响试验外,其余试验均不调节初始pH。铬液:pH $5.10\sim 5.15$;铅液:pH $1.50\sim 1.55$;铬铅混合液:pH $4.20\sim 4.30$ 。每个试验都设有3个平行,结果取其均值;在试验中,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 仪器及分析方法

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^[10]: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);

铅的测定:火焰原子吸收法^[11],Z-5000型原子吸收分光光度计(日本日立公司)。

2 结果与分析

2.1 铁粉投加量的影响

零价铁去除水体中单一污染物时,污染物的去除率随铁粉用量增加而增加。例如作者等研究零价铁修复铬污染地下水时发现,当铁量由 0.50 变为 $1.00\ \text{g}$ 时,零价铁对六价铬的去除率迅速增加^[11]。同样有研究证明,随铁粉用量增加零价铁去除水体中硝酸盐污染的速率加快^[12]。为了考察铁粉用量对零价铁去除水体中铬铅复合污染的影响,本研究分别取 0.25 、 0.50 和 $1.00\ \text{g}$ 经过预处理的还原铁粉投入溶液中,进行试验。如图1所示:当铁粉用量

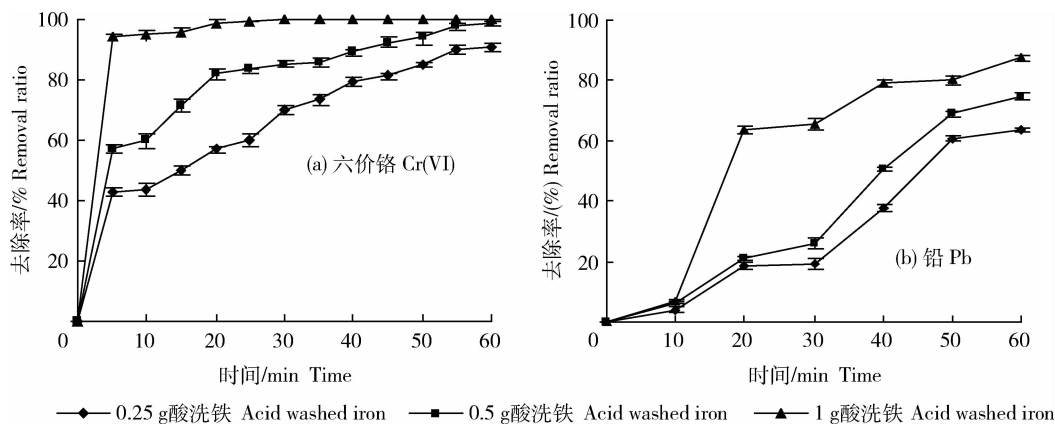


图1 铁粉投加量对六价铬铅去除率的影响

Fig. 1 Effect of amount of iron using on Cr(VI) and Pb removal

为 1.00 g 时,零价铁对铬和铅的去除率最高。比较图 1 可知相同铁量,同一反应时间下,混合液中铁粉对六价铬的去除率高于铅。因此可以得出结论:零价铁修复铬铅复合污染时,铬或铅的去除率随铁粉用量增加而上升。这与零价铁修复水体中单独污染物的情况一致。这是因为当粒径固定时,投加的铁粉量越多,与污染物可接触的铁粉表面积越大,因此其对污染物的去除率越大。

2.2 初始 pH 的影响

由于 pH 是影响零价铁去污的重要因素,且有研究表明在零价铁修复水体单一污染物时,随 pH 下降其去污能力上升^[13-14]。一般认为,酸性条件有利于污染物的去除是由于酸性条件有助于去除铁粉表面的腐蚀产物,但也有人认为低的 pH 能加快 Fe^0

去除污染物是由于其有利于溶解态的 Fe^{2+} 的存在, Fe^{2+} 不仅可以直接参与污染物的还原反应,还能延缓铁粉表面的钝化^[15]。但是零价铁修复复合污染物时其去污能力与 pH 关系不明确。为此本研究考察了初始 pH 为 2.00、4.00 和 6.00 时(用 HCl 和 NaOH 调节),零价铁对铬铅复合污染去除效果的影响(图 2)。如图所示 pH 为 2.00 时,零价铁对六价铬及铅的去除率最高, pH 为 6.00 时零价铁对二者的去除率最低,这与单一污染物存在时一致。这可能是因为酸性条件有助于去除铁粉表面的氧化膜,有利于铁粉的腐蚀;而且低的 pH 有利于溶解态的 Fe^{2+} 的存在, Fe^{2+} 不仅能直接参与污染物的还原反应,还能延缓铁粉表面的钝化。比较图 2 可以看出:相同 pH 作用下,零价铁对六价铬的去除率

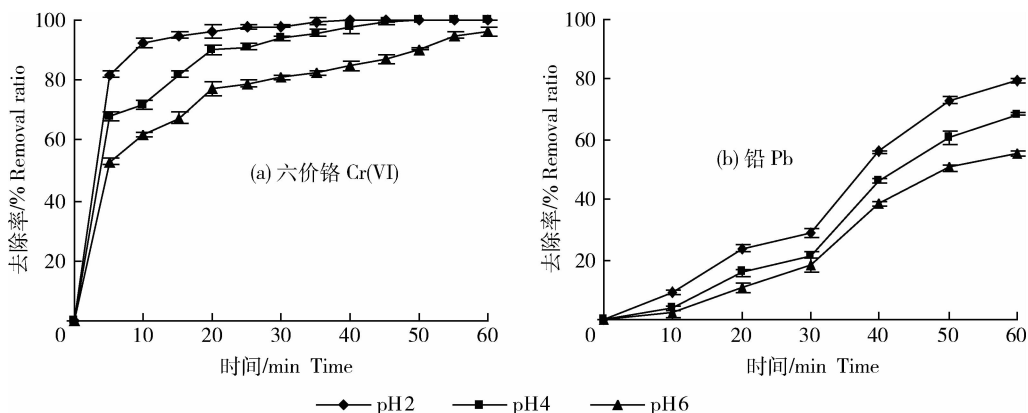


图 2 初始 pH 对六价铬和铅去除率的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on Cr(VI) and Pb removal

高于铅。

2.3 零价铁修复铬铅复合污染与铬和铅单独污染的效果比较

为了进一步研究复合污染时,零价铁对六价铬和铅的去除效果与单独污染时的差异,比较了 2 种状态下零价铁对铬、铅去除率的大小(图 3)。结果表明:复合污染时六价铬的去除率略小于单独污染时,但此时铅的去除率明显低于单独污染时的去除率。这可能是因为零价铁与铬的反应速度很快,高于铁与铅的反应,一方面铬与铅竞争铁,另一方面铁与铬反应生成的沉淀物质覆盖在铁粉表面,引起铁

粉失效。由此得出结论:复合污染对零价铁去除六价铬的影响不大,但却使零价铁对铅的去除率明显下降。

零价铁去除水体中的单独污染物一般符合准一级动力学模型^[16],为了探讨复合污染时它对铬、铅去除的动力学模型,使用 SPSS 13.0 分别对其浓度与时间进行了回归分析,曲线拟合结果如表 1 和 2。由表 1 和表 2 可得:复合污染时铬和铅的去除动力学模型与单独污染时类似,符合准一级动力学模型,随铁量增加或溶液初始 pH 下降,反应速率常数增大。

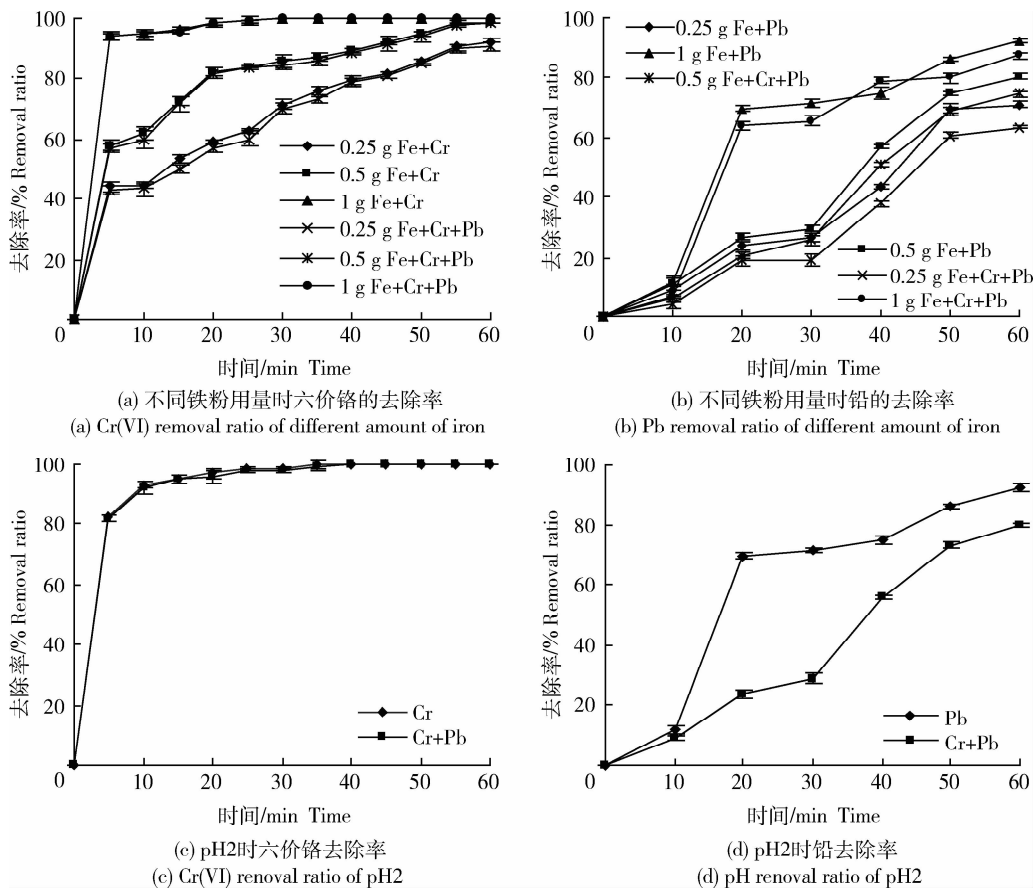


图3 复合污染与单独污染时去除效果的对比

Fig. 3 Comparison of removal ratio in Cr-Pb polluted water with Cr or Pb polluted water

表1 复合污染时六价铬去除的动力学方程

Table 1 Kinetics model of Cr(VI) removal in Cr-Pb polluted water

处理 Treatment	估计方程 Equation	速率常数/h ⁻¹ Rate constant	决定系数 R ²	F	显著度 Significance
0.25 g Fe	$\rho = 5e^{-2.379 9t}$	2.379 9	0.991	1 393.82	<0.001
0.50 g Fe	$\rho = 5e^{-3.870 2t}$	3.870 2	0.979	558.16	<0.001
pH 6.00	$\rho = 5e^{-3.153 9t}$	3.153 9	0.977	505.11	<0.001

注: ρ 为反应后六价铬的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, h。

Note: ρ is the mass concentration of Cr(VI) after reaction; t is reaction time.

表2 复合污染时铅去除的动力学方程

Table 2 Kinetics model of Pb removal in Cr-Pb polluted water

处理 Treatment	估计方程 Equation	速率常数/h ⁻¹ Rate constant	决定系数 R ²	F	显著度 Significance
0.25 g Fe	$\rho = 5e^{-2.346 8t}$	2.346 8	0.805	78.40	<0.001
0.50 g Fe	$\rho = 5e^{-2.455 9t}$	2.455 9	0.852	109.09	<0.001
1.00 g Fe	$\rho = 5e^{-2.782 4t}$	2.782 4	0.947	342.18	<0.001
pH 2.00	$\rho = 5e^{-2.519 1t}$	2.519 1	0.875	132.85	<0.001
pH 4.00	$\rho = 5e^{-2.380 6t}$	2.380 6	0.820	86.85	<0.001
pH 6.00	$\rho = 5e^{-2.285 3t}$	2.285 3	0.776	65.77	<0.001

注: ρ 为反应后铅的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, h。 Note: ρ is the mass concentration of Pb after reaction; t is reaction time.

3 结 论

零价铁能够快速有效地修复水体中铬铅复合污染,去除率随铁粉投加量的增加或初始 pH 的下降而升高,而且相同反应条件下,零价铁对六价铬的去除率高于铅。复合污染对零价铁去除六价铬影响不大,但却使零价铁对铅的去除率明显下降。这是因为零价铁与铬的反应速度很快,高于铁与铅的反应速度,一方面铬与铅竞争铁,另一方面铁与铬反应生成的沉淀物质覆盖在铁粉表面,引起铁粉失效。复合污染时零价铁对铬、铅的去除符合准一级动力学模型,随铁量增加或溶液初始 pH 上升,反应速率常数增大。但是零价铁去除水体中铬铅复合污染的机理是否与污染污染物单独存在时一致,还有待进一步研究确定。

参 考 文 献

- [1] Fu Fenglian, Wang Qi. Removal of heavymetal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418
- [2] Huang Shih-hung, Chen Dong-hwang. Rapid removal of heavymetal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 174-179
- [3] Najafi N M, Eidizadeh M, Seidi S. Developing electrodeposition techniques for preconcentration of ultra-traces of Ni, Cr and Pb prior to arc-atomic emission spectrometry determination [J]. Microchemical Journal, 2009, 93(2): 159-163
- [4] 曹树梁,沈德忠,李龙土. 铬渣危害和治理方法 [J]. 铬盐工业, 2007(1): 26-44
- [5] 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
- [6] 李波,林玉锁. 公路两侧农田土壤铅污染及对农产品质量安全的影响 [J]. 环境监测管理和技术, 2005, 17(1): 11-14
- [7] 李敏,林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响 [J]. 环境监测管理和技术, 2006, 18(5): 6-10
- [8] Ludwig R D, Smyth D J A, Blowes D W, et al. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using mixed ZVI-Compost PRB [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43 (6): 1970-1976
- [9] Ponder S M, Darab J G, Mallouk E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanosealed zero-valent iron [J]. Environ Sci Tech, 2000, 34(12): 2564-2569
- [10] 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
- [11] 李雅,张增强,唐次来. Fe^0 去除地下水中六价铬的模拟研究 [J]. 中国农业大学学报:自然科学版, 2011, 16(2): 155-159
- [12] 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
- [13] 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
- [14] Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zero valent iron in batch and continuous flow column systems [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(21): 8460-8465
- [15] 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
- [16] 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

责任编辑:王燕华