

零价铁对重金属和硝酸根的不同步去除研究

张珍^{1,2}, 郝志伟², 刘文莉¹, 徐新华^{2*}

(1.台州学院生命科学学院, 临海 317000; 2.浙江大学环境工程系, 杭州 310027)

摘要:为考察零价铁粉(Fe^0)同步快速处理废水中多种污染物的可能性,研究了 Fe^0 同步处理 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr(VI) 等重金属离子和硝酸根.实验结果表明,硝酸盐对重金属离子的去除无明显影响,而不同重金属离子则对硝酸盐的去除有不同的影响. Fe^0 同步去除水中的 NO_3^- 和 Cu^{2+} 时,明显地提高了硝酸盐的去除率和反应速度,反应 120 min 使 NO_3^- 的去除率从 38.2% 提高到了 95.0%,相应反应速率常数 k_{obs} 也从 0.0043 min^{-1} 提高到了 0.0339 min^{-1} ,且 k_{obs} 与 Cu^{2+} 的初始浓度呈线性关系. Fe^0 同步去除水中的 NO_3^- 和 Cu^{2+} 时,由于 Cu^{2+} 的存在,使得铁还原 NO_3^- 的表观活化能由 $40.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低到 $21.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.从而加快了 Fe^0 还原 NO_3^- 的反应速度. Fe^0 同步去除水中的 NO_3^- 和 Ni^{2+} 时,它们之间的相互影响较小. Fe^0 同步去除水中的 NO_3^- 和 Cr(VI) 时,溶液中的硝酸盐浓度几乎保持不变, Cr(VI) 的存在明显阻碍了铁粉还原脱除硝酸盐反应的发生.

关键词: Cu^{2+} ; Ni^{2+} ; Cr(VI) ; NO_3^- ; Fe^0 ; 同步处理

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0775-05

Synchronous Treatment of Heavy Metal Ions and Nitrate by Zero-valent Iron

ZHANG Zhen^{1,2}, HAO Zhi-wei², LIU Wen-li¹, XU Xin-hua²

(1.School of Bioscience, Taizhou University, Linhai 317000, China; 2.Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The wastewater which contains bivalent copper and nitrate, bivalent nickel and nitrate, hexavalent chromium and nitrate were simultaneously treated by the zero-valent iron (Fe^0) system to investigate the feasibility of using Fe^0 for the remediation of contaminated groundwater. The experimental results indicate that nitrate has no obvious effect on the removal of heavy metals, and different heavy metal has different impacts on the removal of nitrate. Bivalent copper accelerates the nitrate removal percentage and the reaction rate. 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bivalent copper made the nitrate removal percentage in 120 min increase from 38.2% to 95.0%, meanwhile made k_{obs} of the nitrate reduction increase from 0.0043 to 0.0339 min^{-1} . And the more the concentrations of bivalent copper are, the higher the nitrate removal percentage and the reaction rate are. And it is the bivalent copper that makes the apparent activation energy of the nitrate reduction by Fe^0 decrease from $40.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $21.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which leads to the increase of the reaction rate. When Fe^0 simultaneously treats the wastewater containing bivalent nickel and nitrate, they have no obvious effects on each other. When Fe^0 simultaneously treats the wastewater containing hexavalent chromium and nitrate, the results show the nitrate concentration remains unchanged, and prove that hexavalent chromium decreases the nitrate removal speed.

Key words: Cu^{2+} ; Ni^{2+} ; Cr(VI) ; NO_3^- ; Fe^0 ; simultaneously treatment

硝酸盐和重金属离子是最常见的土壤和地下水污染物,通常它们都是多种污染物同时存在,有着复杂的相互影响机制,不仅对环境危害严重,而且治理困难,所以污染物的同步处理显得更为重要.自从 Gillham 等^[1]提出金属铁屑可以用于地下水的原位修复以来,用 Fe^0 还原修复地下水中的污染物就成为一个非常活跃的研究领域^[2].零价铁(Fe^0)具有廉价、高还原势和反应速度快的特点,已成为地下水原位修复中最有效的反应介质材料之一.目前零价铁已被广泛应用于用于含氯有机物^[3~7]、含氮有机物^[8,9]、重金属^[10~12]等污染物的净化和修复.当今,对各种单项污染物有效的处理方法很多,但对于多种污染物同步快速治理或修复的研究还很少.而污染地下水、工业废水中常常同时存在硝酸根和

Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr(VI) 等重金属污染物,因此采用 Fe^0 同步快速处理废水中多种污染物的研究将是一个很有实际指导意义和研究价值的课题.本实验以 Fe^0 作为修复工具,研究了同步处理过程中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 对 Fe^0 脱氮的促进作用,以及 Cr(VI) 对 Fe^0 脱氮的阻碍作用,并对 Fe^0 去除重金属的机制进行了初步分析.

1 材料与方法

1.1 铁粉的预处理

收稿日期: 2008-04-01; 修订日期: 2008-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20407015); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0525)

作者简介: 张珍(1978~),女,讲师,主要研究方向为水处理, E-mail: zhangzhen-911@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xuxinhua@zju.edu.cn

称取一定量的还原铁粉;先用 0.1 mol/L 的稀硫酸清洗;然后用丙酮洗涤以除去铁粉和铁屑表面氧化层、油污、可能吸附的有机物及其它杂质;最后用去离子水充分洗涤至中性,备用。

1.2 还原脱氮反应

Fe^0 还原脱氮实验在一个 1 000 mL 的三口圆底烧瓶中进行,将 500 mL 含硝酸盐、重金属离子的水溶液和一定量预处理过的 Fe^0 ,在恒温并连续通氮气的条件下搅拌反应,反应过程不调节体系的 pH. 在选定的时间间隔用注射器取样,将所取样品用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,然后加一滴浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,除去铁离子,再用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,留待分析。

为保证整个反应体系的还原环境,除了反应过程中连续通入氮气外,反应前,配溶液所需去离子水需通入氮气曝气 1 h,以除去水中的溶解氧。

1.3 分析方法

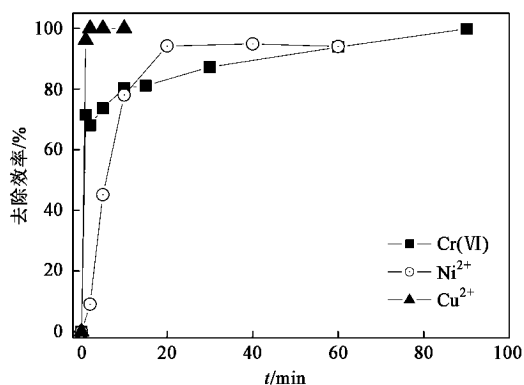
NO_3^- 、 NO_2^- 浓度的测定采用 Metrohm 792 Basic 离子色谱仪。铜离子(Cu^{2+})采用新亚铜灵萃取分光光度法测定,镍离子(Ni^{2+})采用丁二酮肟分光光度法测定,六价铬($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)采用二苯碳酰二肼分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 Fe^0 对水中重金属离子去除

Fe^0 对不同重金属离子的处理结果见图 1。从中可知,零价铁可以高效、快速地去除水中的各种重金属离子,如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr(VI) (在酸性溶液中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在,在碱性或中性溶液中以 CrO_4^{2-} 的形式存在)等。10 g·L⁻¹ 铁粉可以在 2 min 之内就将 100 mg·L⁻¹ 的 Cu^{2+} 完全去除;反应 10 min 后, Fe^0 对 Ni^{2+} 的去除率即可达到 78%,20 min 后到达 94% 以上;1 min 之内 Fe 对 Cr(VI) 的去除率就达到了 71.5%,90 min 后去除率超过 99%。

由图 1 还可以看出,虽然 Fe^0 可以快速、高效地去除水中的各种重金属离子,但其各种离子在反应过程中的变化规律差别很大。 Cu^{2+} 在瞬间可以被完全彻底地去除; Cr(VI) 的去除在反应起初的 1 min 内也非常快,然后趋于平缓; Ni^{2+} 的浓度则是逐渐的降低到较低的水平。这是因为 Fe^0 去除各种重金属离子机制也不尽相同。 Fe^0 去除 Cu^{2+} 的主要机制为 Cu^{2+} 与 Fe^0 发生置换反应而沉积到铁表面; Fe^0 去除水中 Ni^{2+} 的机制较复杂,主要存在置换、吸附、络合等多种可能或者几种作用; Fe^0 去除 Cr(VI) 是将



温度 25℃, $c_{0,\text{Cr(VI)}} = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{Cu}^{2+}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Ni}^{2+}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{Fe}^0} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 500 r·min⁻¹

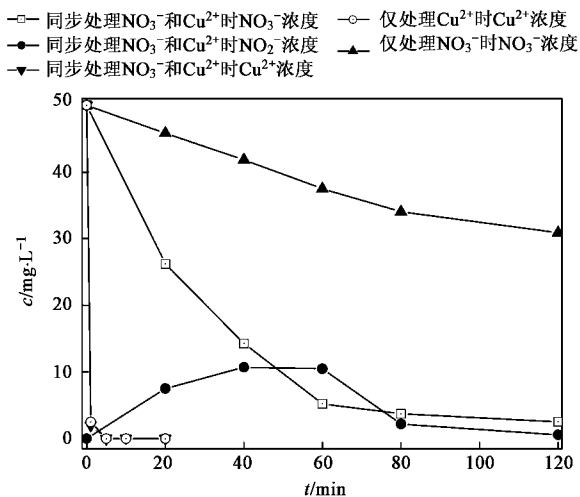
图 1 Fe^0 对重金属离子的去除

Fig.1 Removal efficiency of metal ions by Fe^0

Cr(VI) 还原为 Cr(III) , Cr(III) 生成 Cr(OH)_3 沉淀而被去除,或以铬铁氢氧化物的形式共沉淀被除去。

2.2 铁粉同步去除硝酸盐和铜离子

铁粉同步去除 NO_3^- 和 Cu^{2+} 的结果见图 2。从中可知, Cu^{2+} 的存在明显地提高了 NO_3^- 的去除率和反应速度,而 NO_3^- 的存在对铜的去除无明显影响。反应 120 min 后, NO_3^- 的去除率从 38.2% 提高到了 95.0%,而 Cu^{2+} 则在 2 min 内完全去除。铁粉去除 NO_3^- 反应速率常数 k_{obs} 也从 0.004 3 min⁻¹ 提高到了 0.033 9 min⁻¹,提高了将近 8 倍。铁粉同步去除水中的 NO_3^- 和 Cu^{2+} 时,虽然提高了硝酸盐的去除率和反应速度,但反应过程中出现 NO_2^- 的积累现象,浓度



温度 25℃, $\text{pH}_{\text{in}} = 6.7$, $c_{\text{NO}_3^-} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Fe}^0} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,

$c_{\text{Cu}^{2+}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 500 r·min⁻¹

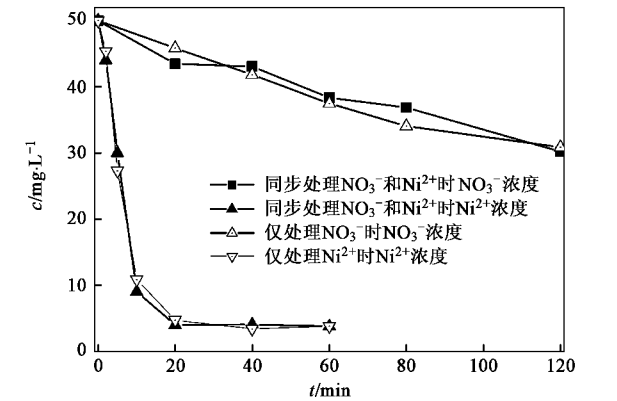
图 2 铁粉同步去除 NO_3^- 和 Cu^{2+}

Fig.2 Simultaneous removal of NO_3^- and Cu^{2+} by Fe^0

最大时达到了 $10.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应结束时降低到 $0.554\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 铁粉同步去除硝酸盐和镍离子(Ni^{2+})

铁粉同步去除 NO_3^- 和 Ni^{2+} 实验结果见图 3. 从中可知, 与铁粉单独去除 NO_3^- 或 Ni^{2+} 相比, 铁粉同步去除水中的 NO_3^- 和 Ni^{2+} 时, 反应 60 min 后 Ni^{2+} 的去除率分别为 92.4% 和 92.3%; 反应 120 min 后 NO_3^- 的去除率分别为 39.6% 和 38.2%, 反应速率常数 k_{obs} 分别为 0.0042 min^{-1} 和 0.0043 min^{-1} ; 这说明铁粉同步去除水中的 NO_3^- 和 Ni^{2+} 时, 它们之间的相互影响较小.



温度 25°C , $\text{pH}_{\text{in}} = 6.7$, $c_{\text{NO}_3^-} = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Fe}^0} = 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{\text{Ni}^{2+}} = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
图 3 铁粉同步去除 NO_3^- 和 Ni^{2+}

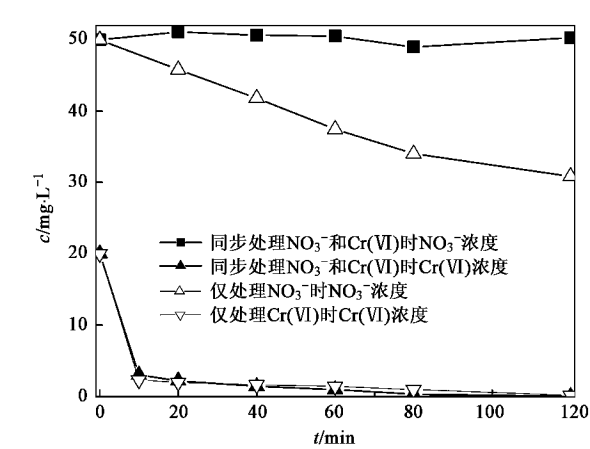
Fig.3 Simultaneous removal of NO_3^- and Ni^{2+} by Fe^0

2.4 铁粉同步去除硝酸盐和六价铬[$\text{Cr}(\text{VI})$]

图 4 所示为铁粉同步去除 NO_3^- 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的实验结果. 从中可知, 当铁粉同步去除水中的 NO_3^- 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 时, NO_3^- 的存在对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除影响不大, 两条曲线几乎重合在一起, 10 min 内 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率都达到了 90%. 但 $\text{Cr}(\text{VI})$ 存在时硝酸盐几乎不反应, 始终保持在 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上下. 这是由于铁与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应起始阶段非常快, 生成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和铬铁氢氧化物共沉淀在铁表面, 阻碍了铁表面电子的转移, 降低了铁粉表面的反应活性, 从而明显地阻碍了铁还原 NO_3^- 的反应的发生.

2.5 不同重金属离子对硝酸盐去除效率的影响

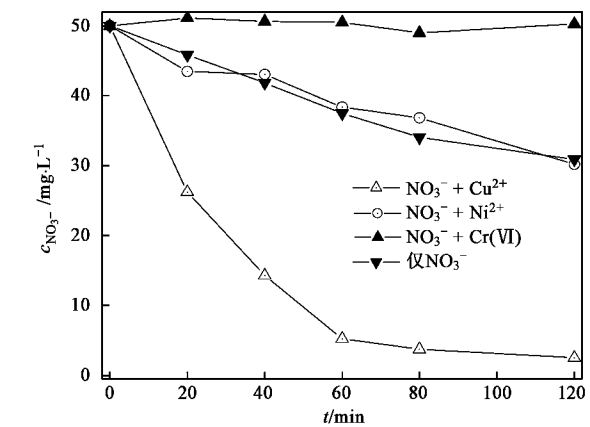
不同重金属离子对硝酸盐去除效率影响结果见图 5 和表 1. 可知, 当铁粉同步去除 Cu^{2+} 和 NO_3^- 时, 明显地提高硝酸盐的去除率和反应速度; 同步去除 Ni^{2+} 和 NO_3^- 时对硝酸盐的去除无明显影响; 而同步



温度 25°C , $\text{pH}_{\text{in}} = 4$, $c_{\text{NO}_3^-} = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Fe}^0} = 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{\text{Cr}(\text{VI})} = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
图 4 铁粉同步去除 NO_3^- 和 $\text{Cr}(\text{VI})$

Fig.4 Simultaneous removal of NO_3^- and $\text{Cr}(\text{VI})$ by Fe^0

去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 NO_3^- 时, 溶液中的硝酸盐浓度几乎保持不变, 明显阻碍了铁粉还原脱除硝酸盐反应的发生.



温度 25°C , $c_{\text{NO}_3^-} = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Fe}^0} = 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{\text{heavy metals}} = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
图 5 不同重金属离子对铁粉去除硝酸盐的影响

Fig.5 Effects of different heavy metals on nitrate reduction by Fe^0

表 1 不同重金属离子对铁粉去除硝酸盐的反应表现速率常数¹⁾

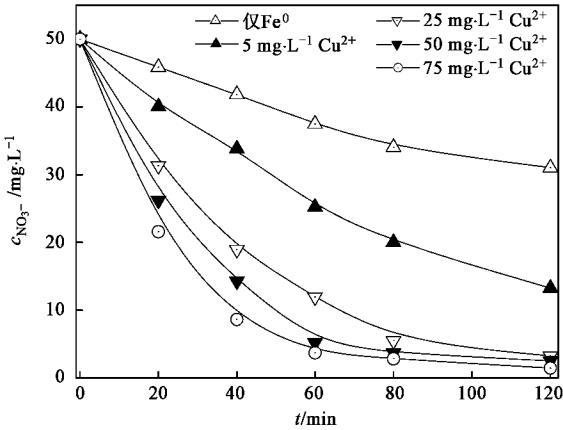
Table 1 k_{obs} of nitrate reduction by nanoscale Fe^0 with different heavy metals			
重金属离子	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	表现速率常数 k_{obs} / min^{-1}	相关系数 R^2
Cu^{2+}	50	0.033 9	0.984
Ni^{2+}	50	0.004 2	0.970
$\text{Cr}(\text{VI})$	20	≈ 0	—
无	—	0.004 3	0.963

1) 温度 25°C

2.6 Cu²⁺ 浓度对铁粉去除 NO₃⁻ 的影响

当铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时,明显地提高了硝酸盐的去除率和反应速度.所以有必要考察铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时,Cu²⁺ 的初始浓度与 NO₃⁻ 的去除率和去除速度之间的关系.Cu²⁺ 浓度对铁粉去除 NO₃⁻ 的影响结果见图 6.从中可知,铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时,可以明显的提高 NO₃⁻ 的去除效率,且 Cu²⁺ 的初始浓度越高,NO₃⁻ 的去除效果越好.随着 Cu²⁺ 的初始浓度由 0 mg·L⁻¹ 提高到 5 mg·L⁻¹,再到 75 mg·L⁻¹,反应 120 min 后 NO₃⁻ 的去除效率从 38.2% 提高到 73%,再到 97%;反应速率常数 k_{obs} 也相应从原来的 0.004 3 min⁻¹ 增加到了 0.011 3 min⁻¹ 到 0.043 5 min⁻¹,增加了 2.7~10 倍.而且反应速率常数 k_{obs} 与 Cu²⁺ 的初始浓度呈线性关系(图 7),线性方程为:

$$k_{\text{obs}} = 0.000\ 5 \times c_{\text{Cu}^{2+}} + 0.010\ 6$$
$$R^2 = 0.986\ 8$$



温度 25℃, pH_{in} = 6.7, $c_{\text{NO}_3^-} = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{\text{Fe}^0} = 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 500 r·min⁻¹

图 6 Cu²⁺ 的初始浓度对铁粉去除 NO₃⁻ 的影响

Fig.6 Effect of Cu²⁺ initial concentration on nitrate reduction by Fe⁰

2.7 温度与反应速率常数的关系

铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时,考察了不同反应温度条件下 ln(c_0/c)-t 关系(图 8),求解表观速率常数 k_{obs} ,计算结果见表 2.

图 9 是 $\ln k_{\text{obs}} - \frac{1}{T}$ 拟合曲线,相应拟合方程为:

$$-\ln k_{\text{obs}} = 2\ 541.1 \times \frac{1}{T} - 4.041 \quad R^2 = 0.999\ 7$$

由直线斜率及截距可分别计算出表观活化能 E_a 为: $2\ 541.1 \times 8.314 \times 10^{-3} = 21.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前

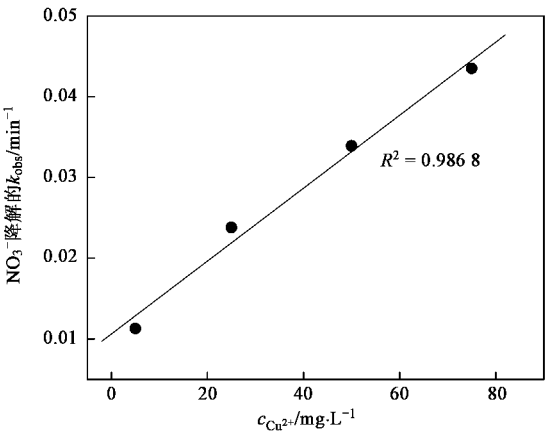
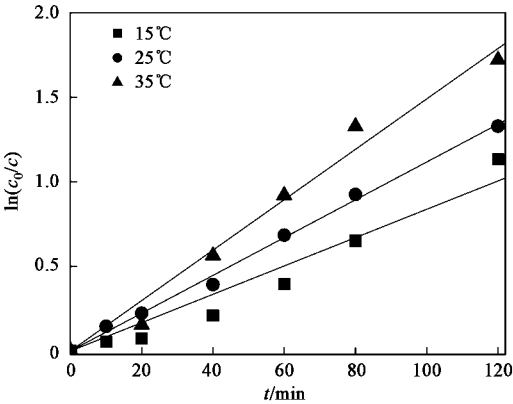


图 7 铜离子的初始浓度与铁粉还原 NO₃⁻ 的反应速率常数的关系

Fig.7 Relationship between Cu²⁺ initial concentration and the k_{obs} of nitrate reduction by Fe⁰



pH_{in} = 6.7, $c_0 = 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Cu}^{2+}} = 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{\text{Fe}^0} = 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 500 r·min⁻¹

图 8 铁粉同步去除 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时不同温度下
反应速率常数拟合曲线

Fig.8 k_{obs} of nitrate reduction rate for simultaneous removal
NO₃⁻ and Cu²⁺ in different temperature

因子 A 为 $e^{4.041} = 56.88\text{ min}^{-1}$. 而 Fe⁰ 还原脱除 NO₃⁻ 的表观活化能 E_a 为 40.8 kJ/mol, 所以,铁粉同步去除 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时,由于 Cu²⁺ 的存在,降低了铁还原 NO₃⁻ 的表观活化能,从而加快了 Fe⁰ 还原 NO₃⁻ 的反应速度.

表 2 铁粉同步去除 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时不同温度下
准一级反应表观速率常数

Table 2 k_{obs} of nitrate reduction for simultaneous removal
NO₃⁻ and Cu²⁺ in different temperature

温度/℃	表观速率常数 $k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	相关系数 R^2
15	0.008 4	0.947
25	0.011 2	0.996
35	0.014 9	0.980

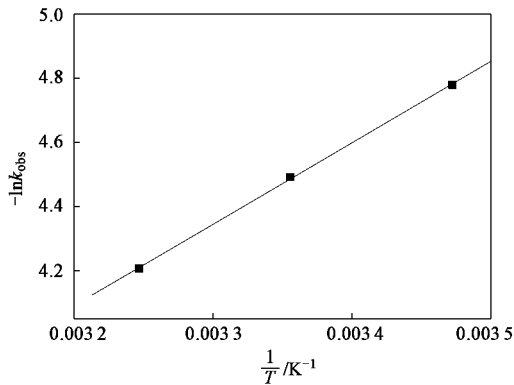


图9 铁粉同步去除 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时 $\ln k_{obs}-\frac{1}{T}$ 拟合曲线

Fig.9 $\ln k_{obs}-\frac{1}{T}$ fitting curve for simultaneous removal NO₃⁻ and Cu²⁺ by Fe⁰

3 结论

(1) Fe⁰ 能够快速、高效地去除水中的各种重金属离子,但各种离子在反应过程中的变化规律差别很大.Cu²⁺ 在瞬间可以被完全去除;Cr(VI)的去除在反应起初的 1 min 内也非常快,然后趋于平缓;Ni²⁺ 的浓度则是逐渐降低到较低的水平.

(2) Fe⁰ 同步去除硝酸根和重金属离子时,相互影响各不相同.铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Cu²⁺ 时,明显地提高了硝酸盐的去除率和反应速度,且反应速率常数 k_{obs} 与 Cu²⁺ 的初始浓度呈线性关系,而对铜的去除无明显影响,反应过程中出现 NO₂⁻ 的积累现象;铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Ni²⁺ 时,它们之间的相互影响较小;当铁粉同步去除水中的 NO₃⁻ 和 Cr(VI)时,对Cr(VI)的去除影响不大,但溶液中的硝酸盐浓度几乎保持不变,明显阻碍了铁粉还原

脱除硝酸盐反应的发生.

参考文献:

[1] Gillham R W, O' Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32(6): 958-967.

[2] Blowes D W, Ptacek C J, Jambor J L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(12): 3348-3357.

[3] 徐新华, 卫建军, 汪大垚. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1): 76-80.

[4] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 66-71.

[5] Wei J J, Xu X H, Liu Y. Kinetics and mechanism of dechlorination of o-chlorophenol by nanoscale Pd/Fe [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2004, 20: 73-76.

[6] Wei J J, Xu X H, Liu Y, et al. Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Nanoscale Pd/Fe: Reaction Pathway and some Experimental Parameters [J]. Water Res, 2006, 40(2): 348-354.

[7] 周红艺, 徐新华, 汪大垚, Pd/Fe 双金属对水中 m-二氯苯的催化脱氯[J]. 化工学报, 2004, 55(11): 1912-1915.

[8] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-valent Iron Metal [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 153-160.

[9] Devlin J F, Klausen J, Schwarzenbach R P. Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating bath experiments [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 1941-1947.

[10] Cantrell K J, Kaplan D I, Wietsm T W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater [J]. J Hazard Mater, 1995, 42: 201-212.

[11] Shokes T E, Moller G. Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 282-287.

[12] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E, et al. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 2564-2569.