

纳米零价铁去除垃圾渗滤液中铬()的性能及机理研究*

柳听义¹ 赵 林^{1, 2**} 谭 欣^{1, 2} 刘涉江¹ 黄 宇¹ 齐 云¹ 毛国柱¹

(1 天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300072; 2 天津大学化工学院, 天津, 300072)

摘 要 利用柠檬酸处理后的纳米零价铁(NZVI)对铬(Cr())的去除进行了研究. NZVI对 Cr()的去除率受 Cr()初始浓度、pH 值、反应温度和 NZVI 的浓度等因素影响, 在 Cr()初始浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 5.0$ 、NZVI 投加量为 $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 20 条件下, Cr()去除率达到了 100%. 腐殖酸(HA)与 Cr()可以形成稳定的 HA-Cr 螯合物, 这种螯合物减少了溶液中有有效的 Cr()浓度; 同时, HA 与 NZVI 的反应减少了 NZVI 的有效活性位点, HA 的存在对 NZVI 去除 Cr()有竞争抑制的作用.

关键词 纳米零价铁, 腐殖酸, 柠檬酸, 铬(), 螯合物.

纳米零价铁(Nano Zero-Valent Iron, NZVI)具有粒径小、比表面积大、反应活性高等性能, 对 Cr()^[1]、Pb()^[2]、As()^[3]等重金属离子都有很强的净化能力. 当前, 垃圾处理主要以填埋为主, 而垃圾在填埋场中会产生大量的渗滤液, 其中含有高浓度的有机物和三态氮以及许多有毒的重金属离子或者离子团(如 Cr()), 如不妥善处理排放, 会严重威胁土壤及地下水的公共安全. 国内对垃圾渗滤液的研究主要集中在对 COD 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的去除上^[4, 5], 利用 NZVI 去除垃圾渗滤液中重金属 Cr()的研究鲜有报道^[6].

本文研究了 NZVI 去除垃圾渗滤液中 Cr()的效果, 考察了污染物浓度、初始 pH、反应温度和 NZVI 的投加量对去除效果的影响, 探讨了 NZVI 去除 Cr()的规律和 HA 对 NZVI 去除 Cr()的作用, 分析了 NZVI 去除垃圾渗滤液中 Cr()的机理.

1 实验部分

1.1 NZVI 的预处理

利用氨水将 3.5% 的柠檬酸溶液的 pH 值调至 4.0 后, 加入 NZVI, 搅拌 24h 后离心分离, 用无水乙醇溶液多次冲洗 NZVI 颗粒, 去除其表面的柠檬酸或者柠檬酸铁的络合物.

1.2 垃圾渗滤液的配制

将 56.6 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 完全溶解在 1L 去离子水中, 加入 1.0 g HA, 充分搅拌溶解后, 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 即为实验所用的垃圾渗滤液: Cr()浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HA 的浓度为 $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 测得 pH 值为 6.7.

NZVI 去除垃圾渗滤液中 Cr()的间歇试验 将渗滤液加入到 100 mL 的聚乙烯瓶中, 投加预处理过的 NZVI, 置于空气恒温振荡器 ($160\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 上, 在不同时间取样, 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后进行仪器分析测试.

利用透射电子显微镜对 NZVI 颗粒的粒度、形貌进行分析. 在氮气保护下, 测定 EDX 谱 (CuK α 射线, 40kV, 电压 300V), 通过 XPS 表征 NZVI 中各元素的化学结合能态. 用原子吸收分光光度法测量水样中总 Cr 的浓度, 采用二苯碳酰二肼法测 Cr()的浓度 (三蒸水作为溶剂). HA 的浓度采用紫外/可见分光光度法测定, 为了避免铬的影响调节波长在 230 nm. 所有实验都在高纯 N_2 保护下进行. 在反应液中加入适量氯化钠以防止 NZVI 颗粒团聚.

2009 年 4 月 21 日收稿.

*国家自然科学基金 (批准号: 20776096) 资助.

**通讯联系人, E-mail: zhaolin@tju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 NZVI 的表征

预处理过的 NZVI 的透射电镜照片如图 1 所示. 由图 1 可以看出, NZVI 粒子由于带有磁性而呈链状分布, 同时, 其外面有一层很薄的外壳为铁的氧化物, 内部是清晰可辨的黑色的 Fe^0 . 对随机选取的 256 个 NZVI 粒子进行粒度分布统计分析, 粒径分布范围为 20—200 nm, 其中 80.77% 的 NZVI 粒径小于 100 nm, 平均粒径为 65.2 nm. 由图 2 可知, NZVI 与渗滤液反应 5h 后, NZVI 表面有比较模糊的过渡层, 同时, 由图 2 标注可以看出, 在 NZVI 粒子周围形成了厚约 5—6 nm 的灰白色包覆层. 从以上分析可以看出渗滤液中的 HA 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 NZVI 发生反应, 并且在 NZVI 表面形成包覆层.

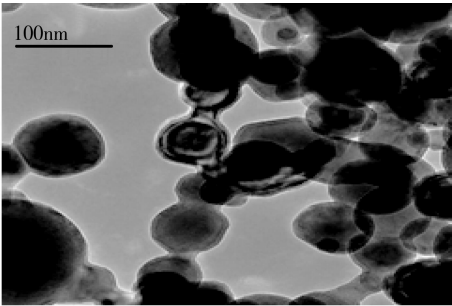


图 1 与渗滤液反应前的 NZVI 透射电镜图
(标尺为 100nm)

Fig. 1 TEM image for NZVI

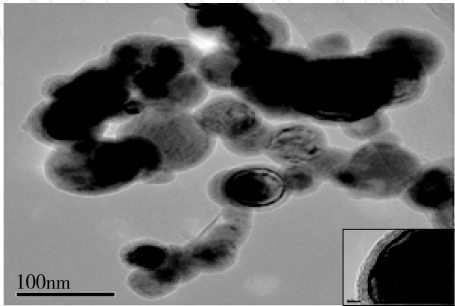


图 2 NZVI 与渗滤液反应 5h 透射电镜图
(标尺为 100nm, 其中标注处的标尺为 10nm)

Fig. 2 TEM survey for NZVI after reaction
with leachate for 5h

2.2 NZVI 去除渗滤液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响因素

环境因素影响 NZVI 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的结果如图 3 所示. 由图 3(a) 可以看出, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的初始浓度分别为 $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的渗滤液, 在 2h 内 NZVI 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除能力分别达到 $47.4\text{—}9.3 \text{ mg Cr} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 24h 时, NZVI 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率都高于 86.0%. 随着 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始浓度的降低, 相同时间内的去除率升高, 而 NZVI 的利用率逐渐降低.

与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的初始浓度相比, pH 值对 NZVI 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的效果影响比较显著, 根据图 3(b), $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率的最大值出现在 $\text{pH} = 5.0$, 在 1h 时, 去除率就达到了 99.0%.

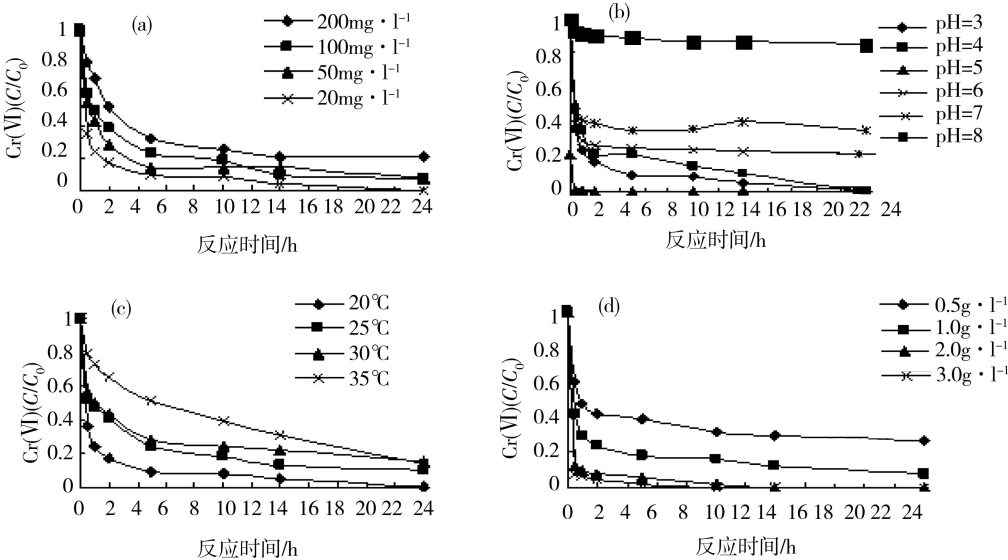


图 3 反应条件对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率的影响

Fig. 3 Factors acting on removal rate of $\text{Cr}(\text{VI})$

图 3(c)结果表明,随着温度的升高,NZVI对 Cr(Ⅵ)去除率逐渐降低.由于 NZVI去除 Cr(Ⅵ)有一个物理吸附过程,升高温度不利于吸附反应的进行,从而降低了 Cr(Ⅵ)的去除效果.随着 NZVI颗粒浓度的增加,吸附和反应活性位点增加,并增大了 NZVI的表面积,从而反应速率增加,去除率也随之增加,结果见图 3(d).

2.3 HA对 NZVI去除渗滤液中 Cr(Ⅵ)的作用

在 pH=5.0,温度为 20℃,Cr(Ⅵ)的初始浓度为 20 mg·L⁻¹的反应条件下,分别向 HA的初始浓度为 0.0和 3.0 g·L⁻¹的渗滤液中投加 NZVI,使 NZVI的浓度均为 1.0 g·L⁻¹,反应 5h后结果如图 4和图 5所示.图 4结果表明,在刚开始反应的 0.5h内,大量的 HA吸附在 NZVI表面,溶液中 HA的浓度迅速降低.根据图 5的结果,渗滤液中 HA的存在对 NZVI去除 Cr(Ⅵ)有一定的抑制作用.在 HA存在时,2h内 NZVI对 Cr的去除率仅为 64.5%;溶液中不存在 HA,在 2h内 Cr(Ⅵ)的去除率达到了 95%.可见,NZVI吸附 HA减少了 NZVI去除 Cr(Ⅵ)的有效活性位点,从而抑制了 NZVI对 Cr(Ⅵ)的去除.同时,HA对 Cr(Ⅵ)有很强的吸附作用,从而形成了稳定的 HA-Cr的螯合物,这使得溶液中有效的 Cr(Ⅵ)浓度抑制了 NZVI对 Cr(Ⅵ)的去除效果.这也与 Genc-Fuhman^[7]和 Rosa^[8]的研究结果相同.

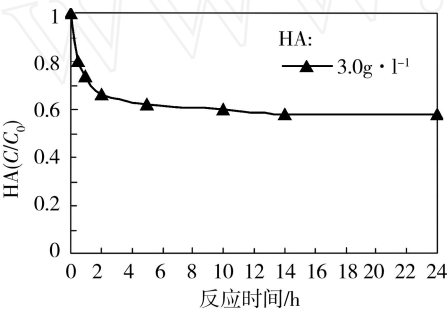


图 4 HA 浓度随反应时间的变化曲线
Fig. 4 HA concentration in the aqueous phase as a function of time

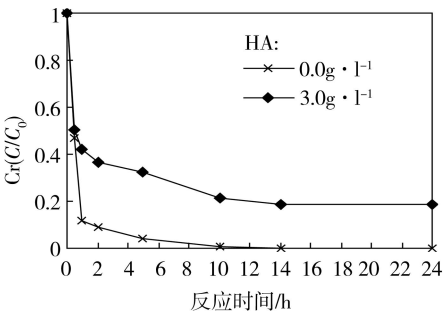


图 5 HA对 NZVI去除 Cr(Ⅵ)的作用
Fig. 5 Comparison of Cr(Ⅵ) reduction by NZVI with and without HA

2.4 NZVI去除渗滤液中 Cr(Ⅵ)的机理分析

图 6为 NZVI与渗滤液反应前后的 XPS图谱,反应后 (b)中有铬的特征峰出现,碳的吸收峰的增强,而反应前 (a)并没有出现铬的吸收峰.从以上分析可以看出渗滤液中的 HA、Cr(Ⅵ)与 NZVI发生反应,HA和 Cr(Ⅵ)已经从水体中分离出来沉积在 NZVI的表面.

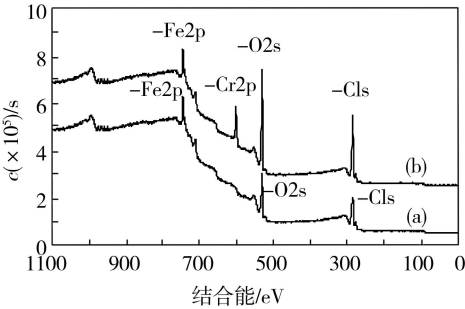


图 6 NZVI与渗滤液反应 5h前 (a)和后 (b) XPS图谱
Fig. 6 XPS survey for NZVI before (a) and after (b) reacting with landfill leachate for 5h

图 7和图 8给出了 Fe2p和 Cr2p的 XPS详细谱图.在图 7中 Fe2p_{3/2}和 Fe2p_{1/2}的结合能分别为 711.8和 724.5eV,表明样品表面主要是 Fe³⁺;在图 8中,Cr2p的电子结合能峰值出现在 576.6eV和 585.6eV处,这与 Cr₂O₃和 Cr(OH)₃有相似的结合能,表明样品表面的铬主要为 Cr³⁺.NZVI去除 Cr(Ⅵ)过程中会生成吸附性很强的 Fe(OH)₂或 Fe(OH)₃,Fe(Ⅱ)和 Cr(Ⅵ)在 NZVI表面形成 Fe_(1-x)Cr_(x)(OH)₃或 Fe_(1-x)Cr_(x)OOH^[9,10]共沉淀.从而阻碍了 NZVI内层电子向外转移,进而降低了反应速率.渗滤液中含

有大量的 HA 是聚合高分子电解质, HA 不仅可以与溶液中的铁离子发生反应, 也可与铁表面的氧化物反应^[11]. Gu 等认为 HA 与铁的氧化物反应是通过配位基交换的机理吸附 HA 到铁矿物的表面^[12]. 可见与渗滤液反应后在 NZVI 表面形成的包裹层不是铁铬的共沉淀物, 而应该是 HA 与铁离子或铁的氧化物形成的螯合物. 此螯合物有利于阻碍共沉淀 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{OOH}$ 的生成^[13], 同时, 稳定的 HA-Cr 螯合物也减少了溶液中有效的 Cr() 的浓度, HA 抑制 NZVI 对 Cr() 的去除作用更明显. 总之, HA 对 NZVI 去除 Cr() 有竞争抑制的作用. 所以本文笔者建议, 在利用 NZVI 去除渗滤液中的 Cr() 时, 应首先去除渗滤液中的有机质 (如 HA 等), 然后再对重金属 (如铬等) 进行处理, 这样可以有效地去除重金属.

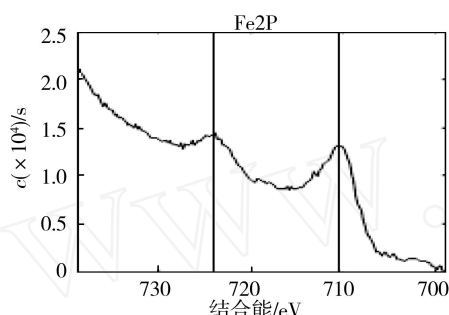


图 7 NZVI 与渗滤液反应 5h 后 Fe2p 的 XPS 图谱
Fig. 7 The Fe2p XPS spectrum for NZVI after reacting with landfill leachate for 5h

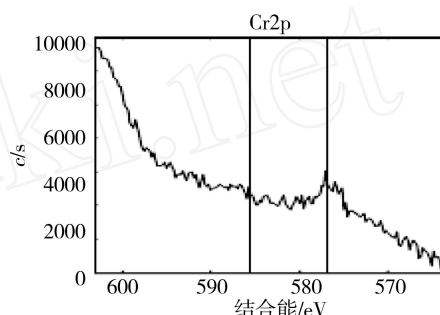


图 8 NZVI 与渗滤液反应 5h 后 Cr2p 的 XPS 图谱
Fig. 8 The Cr2p XPS spectrum for NZVI after reacting with landfill leachate for 5h

3 结论

(1) 随着 Cr() 初始浓度的降低, 相同时间内 NZVI 对 Cr() 去除效率升高; pH 值对 NZVI 去除 Cr() 的效果影响比较显著, Cr() 去除率的最大值出现在 pH = 5.0, 在 1h 时, 去除率就达到了 99.0%; 由于 NZVI 去除 Cr() 为物理吸附过程, 升高温度不利于吸附反应的进行, 从而随着反应温度的升高, Cr() 的去除率逐渐降低; 随着 NZVI 颗粒浓度的增加, 吸附和反应活性位点增加, 并增大了 NZVI 的表面积和反应速率, 去除率也随之增加.

(2) HA 与铁离子或铁的氧化物反应产物有利于阻碍共沉淀 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{OOH}$ 的生成, 同时, 稳定的 HA-Cr 螯合物也减少了溶液中有效的 Cr() 的浓度, 抑制 NZVI 对 Cr() 的去除作用更明显. 另外, HA 与 NZVI 的反应减少了 NZVI 的有效活性位点, 对 NZVI 去除 Cr() 有竞争抑制的作用. 所以在利用 NZVI 去除渗滤液中的 Cr() 时, 应进行分级处理, 这样可以有效地去除重金属.

参 考 文 献

- [1] Ponder Sherman M, Darab John G, Malbuk Thomas E, Remediation of Cr() and Pb() Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-Valent Iron [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34** 2564—2569
- [2] Lewis Roger D, Condoor Sridhar, Batek Joe et al, Removal of Lead Contaminated Dusts from Hard Surfaces [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40** 590—594
- [3] Kanel Sushil Raj, Grenèche Jean-Mark, Choi Heechul, Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40** 2045—2050
- [4] 刘卫华, 季民, 张昕等, 催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究 [J]. *环境化学*, 2007, **26** (1) 58—61
- [5] 张道斌, 吕玉娟, 张晖, 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中氨氮的试验研究 [J]. *环境化学*, 2007, **26** (1) 62—65
- [6] Chai Xiaoli, Takayuki Shimaoka, Cao Xianyan et al, Characteristics and Mobility of Heavy Metals in an MSW Land fill: Implications in Risk Assessment and Reclamation [J]. *J. Hazard Mater*, 2007, **144**: 485—491
- [7] Genc-Fuhman Hulya, Wu Peng, Zhou Yanshan et al, Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from Polluted Water Using an Iron Based Sorbent [J]. *Desalination*, 2008, **226** 357—370
- [8] Rosa G de la, Peralta-Videa J R, Garden-Torresdey J L, Utilization of IC/OES for the Determination of Trace Metal Binding to Different Humic Fractions [J]. *J. Hazard Mater*, 2003, **B97**, 207—218
- [9] Zhang Weixian, Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: an Overview [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, **5**

323—332

- [10] Keenan Christina R, Sedlak David L, Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42** 1262—1267
- [11] Stevenson F J, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions [M]. 2nd ed, New York: J. Wiley, 1994
- [12] Gu Baohua, Schmitt Juergen, Chen Zhihong et al, Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28** 38—46
- [13] Davis Allen P, Bhatnagar Vivek, Adsorption of Cadmium and Humic Acid onto Hematite [J]. *Chemosphere*, 1995, **30** 243—256

BATCH REMOVAL EFFICIENCY OF Cr(Ⅵ) FROM LANDFILL LEACHATES BY NANO ZERO-VALENT IRON AND ITS MECHANISM

LIU Ting-yi¹ ZHAO Lin^{1, 2} TAN Xin^{1, 2} LIU She-jiang¹
HUANG Yu¹ QI Yun¹ MAO Guo-zhu¹

(1 School of Environment Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China;

2 School of Chemical and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

ABSTRACT

Nanoscale zero-valent iron (NZVI) with an mean size of 62.5 nm was pretreated with citric acid and used to remove Cr(Ⅵ). The results indicated that factors such as initial concentrations of Cr(Ⅵ) and NZVI, pH, and temperature, played a prominent role on removal rates. With an initial Cr(Ⅵ) concentration of 20 mg · L⁻¹, NZVI dose of 1.0 g · L⁻¹, pH 5 and a temperature of 20 ℃, removal rate reached 100%. HA chelates iron ions on oxide surface, and reduces the available Cr(Ⅵ) in the solution and the rate of Cr(Ⅵ) removal. Furthermore, HA reacted with NZVI and reduced reactive sites of NZVI available to Cr(Ⅵ). So HA adversely affected Cr(Ⅵ) removal using NZVI in the leachates.

Keywords: nano zero-valent iron, humic acids, citric acid, hexavalent chromium, chelate compound.