

文章编号: 1000-6524(2003)04-0349-03

零价铁去除 Cr(VI) 的批实验研究

黄园英¹, 刘菲¹, 鲁雅梅²

(1. 中国地质大学 水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 吉林大学 环境与资源学院, 吉林 长春 130026)

摘要: 零价铁去除 Cr(VI) 的一系列批实验结果表明: 水溶液中发生的氧化还原反应符合准一级反应; 对于相同粒度的铁屑(比表面积 $2.89 \text{ m}^2/\text{g}$), 固液比由 $0.5 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 增加到 $2.0 \text{ g}/100 \text{ mL}$, Cr(VI) 质量浓度达到排放标准所需反应时间从 26.7 min 降为 3.6 min ; 在固液比相同, 原水中 Cr(VI) 质量浓度不超过 30 mg/L 时, 原水质量浓度增大, 达到饮用水标准的反应时间增加; 其他条件相同, 升高温度可提高零价铁与 Cr(VI) 的反应速率。

关键词: 零价铁; 去除效率; Cr(VI); 批实验

中图分类号: X78

文献标识码: A

Batch experiments on the removal of chromium(VI) by zero valent iron

HUANG Yuanying¹, LIU Fei¹ and LU Yamei²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. School of Resources and Environment, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The main goal of a series of laboratory experiments was to determine the efficiency of iron for removing hexavalent chromium. The results indicate that the reductive reaction of zero valent iron with hexavalent chromium reaches the quasi-first order standard, that the ratio of the granular iron (BTE $2.89 \text{ m}^2/\text{g}$) to solution increases from $0.5 \text{ g}/100 \text{ mL}$ to $2.0 \text{ g}/100 \text{ mL}$, and that the reaction time is reduced from 26.7 min to 3.6 min . It is also shown that the reaction time should be prolonged to meet the standard of drinking water because the concentration of initial solution within 30 mg/L increases when the quantity of iron is stable, and that the raising of the temperature promotes the removal of hexavalent chromium when other conditions are constant.

Key words: zero valent iron; removal efficiency; hexavalent chromium; batch experiments

铬在冶金、皮革和电镀等工业中应用广泛, 生产中排放出大量废水和废渣, 使水体受到铬污染。在水体中, 铬主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 形式存在, 后者主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 络阴离子形式存在, 因此在天然水中 Cr(VI) 远比 Cr(III) 活泼、易迁移, 其毒性是 Cr(III) 的 100 倍。关于水体中铬去除方法, 目前有草酸盐法、酸性条件下土壤法(Eary, 1991)、土壤棕黄酸法(Wittbrodt, 1995)等。若要保证较好的处理效果, 往往要求 pH 值较低, 处理时间长, 不适宜推广应用。电凝聚加锰砂过滤法、电化学法(Rodreguze, 2003)只适用于出水要求不太高的排放废水。纳米级氧化铁吸附法(喻德忠等, 2002)主要是将 Cr(VI) 转移而其毒性并未降低。用零价铁金属法(Gillham, 1994; 宋召胜等, 1998; 何升霞等, 2000; Ahamed,

2001; Gandhi, 2002)处理污染地下水中 Cr(VI) 研究已取得了一些成果, 技术路线是将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 使之水解成难溶的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 并从中沉淀分离出来。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶解度取决于水的 pH 值, pH 值在 $7.5 \sim 10.0$ 时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶解度较低, 可以从水溶液中最大程度地分离出来, 使水中 Cr(VI) 含量降至国家规定的饮用水标准(0.05 mg/L), 并且使反应产生的 Fe^{3+} 也从溶液中沉淀去除, 这样出水中总铁含量不会超标。相关化学反应主要有(Gillham, 1994; Wittbrodt, 1995): $2\text{Fe}^0 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^0 + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$, $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 。用零价铁法去除污染地下水中 Cr(VI), 其产物不会产生令人担忧的后续环境问题, 而且零价

收稿日期: 2003-07-28; 修订日期: 2003-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072080)

作者简介: 黄园英(1978-), 女, 博士生, 主要从事环境污染控制与治理研究。

铁取材于工厂废弃物,经筛选、洗涤即可使用,处理过程简单、原料充足、经济。因此,零价铁法是一种重要而廉价的处理污染地下水的方法,无疑将成为今后除铬发展的趋势(Eary, 1991)。

1 实验与分析方法

仪器主要有紫外可见分光光度计(HP_UV8453型)、水浴恒温振荡器(SH_A型)、低速离心机(LD4_2型)。试剂二苯碳酰二肼、邻菲罗啉、乙酸铵、丙酮、硫酸亚铁铵和无水乙酸钠均为分析纯;硫酸、磷酸和重铬酸钾均为优级纯;零价铁屑的比表面积为 $2.89\text{ m}^2/\text{g}$ 。

实验中对质量浓度的测定采用适用范围较广、比较成熟的二苯碳酰二肼分光光度法。方法原理:在酸性溶液中,Cr(VI)与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,其最大吸收波长为 540 nm 。分析干扰因素:在本方法的显色酸度下,铁与显色剂的反应不灵敏(国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会,1997)。

2 室内批实验结果与讨论

2.1 原水中Cr(VI)质量浓度对去除效率的影响

用重铬酸钾依照标准方法配制各种质量浓度(5、10、20、30 mg/L)的原水溶液,取2 g经筛选洗涤的铁屑加入100 mL反应液中,反应混合物置于带塞三角瓶中,经恒温振荡器充分混合,在不同时间取上清液分析,结果见表1。由表1可知,进水质量浓度在5~30 mg/L时,Cr(VI)的去除率均达99%以上,去除率随原水质量浓度升高变化不大;固液比为2.0 g/100 mL、原水中Cr(VI)质量浓度不超过10 mg/L时,6 min内原水中的Cr(VI)质量浓度可达到饮用水标准(0.05 mg/L)。

表1 原水质量浓度不同时零价铁对Cr(VI)的去除结果

Table 1 The results of removing chromium (VI) by zero valent iron at different initial concentrations

原水 $\rho[\text{Cr(VI)}]$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cr(VI) 去除率 / %	反应时间 / min	出水 $\rho[\text{Cr(VI)}]$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
5.00	99.4	6	0.03
10.00	99.6	6	0.04
20.00	99.6	6	0.08
30.00	99.6	6	0.12

2.2 固液比对反应速率的影响

图1中4条曲线分别描述了温度为 $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.8\pm 1$ 、Cr(VI)质量浓度为5 mg/L的实验条件下,在100 mL溶液中,铁屑用量不同时(0.5、1.0、1.5、2.0 g)水溶液中Cr(VI)质量浓度随时间的变化,对应的回归方程及回归系数分别如下:
 $\rho[\text{Cr(VI)}] = 5.0e^{-0.1725t}$, $R = 0.9997$; $\rho[\text{Cr(VI)}] =$

$5.0e^{-0.3367t}$, $R = 0.9989$; $\rho[\text{Cr(VI)}] = 5.0e^{-1.0732t}$, $R = 0.9904$; $\rho[\text{Cr(VI)}] = 5.0e^{-1.2652t}$, $R = 0.9929$ 。式中 t 为反应时间, $\rho[\text{Cr(VI)}]$ 为反应后质量浓度, R 为回归系数。由此可以看出,在其他条件相同时(温度、pH值、反应液体积、反应液质量浓度),反应符合准一级反应动力学方程,且随着反应固液比增大,其对应的准一级反应速率常数 k 也增大。固液比为2.0 g/100 mL与1.5 g/100 mL相比,其反应速率常数 k 增大0.1920;随着 k 的增大,反应时间也明显缩短。固液比分别为0.5、1.0、1.5和2.0 g/100 mL,原子Cr(VI)质量浓度均为5 mg/L,与 Fe^0 反应后溶液Cr(VI)质量浓度达到0.05 mg/L所需反应时间分别为26.7、13.7、4.3和3.6 min,即当固液比上升3倍,反应时间降为不到其1/6。但当固液比从1.5 g/100 mL增加为2.0 g/100 mL时,反应时间并没有很大的变化,这说明固液比在一定的范围内(0.5~1.5 g/100 mL),反应时间与固液比成线性的负相关关系。

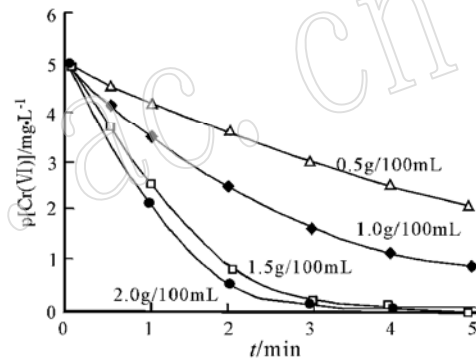


图1 不同固液比条件下 $\rho[\text{Cr(VI)}]$ 与时间的关系曲线
Fig. 1 $\rho[\text{Cr(VI)}]$ -time diagram for different granular iron to solution ratios

2.3 温度对反应速率的影响

反应速率常数 k 与温度 T 的关系可用Arrhenius方程来表示(许保玖,1992):

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1)$$

其中, k 为反应速率常数, T 为绝对温度, E_a 为反应的活化能, R 为气体常数。由(1)式可推出:

$$\frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T2} - \frac{1}{T1}\right)\right] \quad (2)$$

式中 k_{T1} 及 k_{T2} 分别为温度 $T1$ 及 $T2$ 时的反应速率常数 k 。若 $T2$ 为常温,将常温下平衡常数、温度视为常数项, $A = k_{T1}e^{\frac{1}{T2}}$,则(1)式可写成:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

由(3)式可知 $\lg k$ 与 T 成正比关系。图2中3条曲线分别描述了同一实验条件下(等体积的质量浓度为5 mg/L的原水溶液,加入2 g相同粒径的铁屑, $\text{pH}=6.8\pm 1$),不同温度(15℃、20℃、25℃)时溶液中Cr(VI)质量浓度随时间的变化关系,其对应的回归方程及回归系数分别如下: $\rho[\text{Cr(VI)}] =$

$5.0e^{-0.4327t}$, $R = 0.9981$; $\rho[\text{Cr(VI)}] = 5.0e^{-1.0699t}$, $R = 0.9895$; $\rho[\text{Cr(VI)}] = 5.0e^{-1.2674t}$, $R = 0.9944$ 。此处 t 为反应时间, $\rho[\text{Cr(VI)}]$ 为反应后质量浓度。由此可以看出, 在不同温度条件下, 零价铁与六价铬的反应符合准一级反应动力学方程, 且随着温度的升高, 反应速率常数增大, 这与方程(3)所得的结论一致。当 Cr(VI) 起始质量浓度均为 5.0 mg/L, 与 Fe^0 反应后溶液 Cr(VI) 质量浓度降为 0.05 mg/L, 15 °C、20 °C 和 25 °C 时, 所需反应时间分别为 10.6、5.7 和 4.8 min, 即随着反应温度升高, 反应时间缩短。

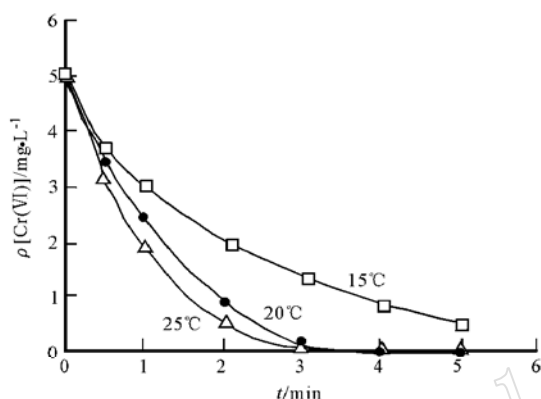


图2 温度对 Cr(VI) 去除效率的影响

Fig. 2 The influence of temperature upon the removal efficiency

3 结论

(1) 批实验水溶液中发生的氧化还原反应符合准一级反应动力学方程。

(2) 当固液比一定, 原水 Cr(VI) 质量浓度在 30 mg/L 以内时, 原水质量浓度增加, 反应时间延长, 反应后溶液达到饮用水标准。

(3) 反应速率随温度的升高而增大, 即 Cr(VI) 去除率随温度的升高而提高。

(4) 其他条件(温度、pH 值、反应液体积、反应液浓度)相同, 在一定范围内随着固液比增加反应速率相应增大, 但当固液比增大到一定程度时, 反应速率变化不大。

References

Ahmed M I, Holsen T M and Selman J R. 2001. Electrochemical chromic acid regeneration process with assistance part 1: removal of contaminants [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, (31): 1381~1387.

Eary L E and Rai D. 1991. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3): 676~683.

Gandhi S, Oh B T, Schnoor J L, *et al.* 2002. Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate and nitrate mixture by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions [J]. *Water Research*, (36): 1973~1982.

Gillham R W, Blowes D W, Ptacek C J, *et al.* 1994. Use of zero-valent metals in situ remediation of contaminated ground water [J]. *Scientific Basis for Current and Future Technology (part 2)*, 913~930.

He Shengxia and Ji Xiangyan. 2000. The experimental study of using waste iron for removing chromium in waste water [J]. *Oil Gas Field Environmental Protect*, 10(2): 36~37 (in Chinese with English abstract).

National Environmental Protect Bureau editing committee of analysis methods of monitoring for water and waste water. 1997. *Analysis Methods of Monitoring for Water and Waste Water (the third edition)* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 48~49, 156 (in Chinese with English abstract).

Rodriguez M G, Aguilar R, Soto G, *et al.* 2003. Modeling an electrochemical process to remove Cr(VI) from rinse water in a stirred reactor [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78: 371~376.

Song Zhaosheng and Zhang Yingxin. 1998. The treatment of electroplate waste water using scrap iron and active carbon [J]. *Electroplate and Environmental Protect*, 18(6): 31~32 (in Chinese with English abstract).

Wittbrodt P R and Palmer C D. 1995. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid [J]. *Environmental Science and Technology*, 29: 255~263.

Xu Baojiu. 1992. Notes for the Current Principle of Water Supply and Waste Water Treatment [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 12~13, 24~25 (in Chinese with English abstract).

Yu Dezhong, Cai Ruxiu and Pan Zuting. 2002. Preparation of nanometer size iron oxide and its absorption test to chromium ion(VI) [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 48(2): 136~138 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 1997. *水和废水监测分析方法 (第三版)* [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 48~49, 156.

何升霞, 姬相艳. 2000. 利用废铁屑处理含铬废水实验研究 [J]. *油气田环境保护*, 10(2): 36~37.

宋召胜, 张迎新. 1998. 铁屑活性炭综合处理电镀废水 [J]. *电镀与环保*, 18(6): 31~32.

许保玖. 1992. *当代给水与废水处理原理讲义* [M]. 北京: 清华大学出版社, 12~13, 24~25.

喻德忠, 蔡汝秀, 潘祖亭. 2002. 纳米级氧化铁的合成及其对六价铬的吸附性能研究 [J]. *武汉大学学报 (理学版)*, 48(2): 136~138.