

技术总结

零价铁用于砷污染地下水修复的影响因素及效果

马会强, 师鹏飞, 石珍瑜, 李爽

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 针对地下水无机砷污染,借助批试验和柱试验,利用铁粉(325目)开展了零价铁去除五价砷的室内研究,探讨了初始pH值、无机阴离子、重金属和腐殖酸对除砷能力的影响,考察了动态运行条件下除砷效果及水质指标的变化。批试验结果表明,当pH值=3.7时,反应120 min后对As的去除率达到78.8%,而pH值=6.9时,反应120 min后去除率达到93.9%;溶液初始pH值显著影响零价铁除砷效果,且与酸性相比中性pH值更有利于除砷;硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、铬和铅均显著加快且促进了零价铁除砷,而腐殖酸显著抑制了除砷能力,且其浓度越高则抑制作用越明显。柱试验结果表明,零价铁除砷效果良好且稳定,对As的去除率始终大于95.0%,出水As浓度始终低于9.5 $\mu\text{g/L}$,出水pH值升至7.6~8.1,出水Eh值降至110~145 mV,出水水质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。零价铁法具有潜在的地下水原位修复工程应用潜力。

关键词: 零价铁; 砷污染; 地下水修复; 影响因素; 运行效果

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0048-06

Arsenic Contaminated Groundwater Remediation Using Zero Valent Iron: Influencing Factors and Operation Performance

MA Hui-qiang, SHI Peng-fei, SHI Zhen-yu, LI Shuang

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: According to inorganic arsenic contaminated groundwater, iron powder (325 mesh) was used as zero valent iron (ZVI). Batch tests were conducted to investigate the effects of initial solution pH, inorganic anions, heavy metals and humic acid on arsenic (V) removal by the ZVI. Column tests were carried out to explore the operation performance and the changes in water indices under dynamic operating conditions. The results of batch tests indicated that after 120 min, arsenic removal efficiency was 78.8% at the initial pH of 3.7, whereas the corresponding value was 93.9% at the initial pH of 6.9. Initial solution pH had a significant influence on the arsenic removal by the ZVI, and neutral pH was more favorable for arsenic removal. Nitrate, phosphate, sulphate, chromium and lead all accelerated and promoted arsenic removal. Humic acid could seriously inhibit the arsenic removal, and the inhibition effect increased with its concentration. The results of column tests indicated that ZVI could continuously and steadily remove arsenic, with the removal efficiency of more than 95.0%, the effluent arsenic con-

centration of less than $9.5 \mu\text{g/L}$, the effluent pH of 7.6 to 8.1 and the effluent Eh of 110 to 145 mV. The effluent quality could meet the requirement of the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749 – 2006). The ZVI approach has a potential application prospect in in-situ remediation of arsenic contaminated groundwater.

Key words: zero valent iron (ZVI); arsenic contamination; groundwater remediation; influencing factors; operation performance

地下水砷污染已经成为了全球性的环境和公众健康问题。长期饮用高砷水可导致皮肤癌和多种内脏器官癌变,慢性砷中毒患者除有头痛、头晕等症状外,突出表现为皮肤损害,症状为皮肤色素沉着、皮肤角化过度等^[1]。

砷污染地下水的修复方法主要包括絮凝沉淀法^[2,3]、膜分离法^[4,5]和吸附法^[6,7]等。絮凝法依靠铝盐和铁盐能够高效去除地下水中 As(V),但却不能有效去除 As(III)^[2]。此外,该法用于原位修复时需要配备注射系统,这无疑会增加工程投资(如购置注射泵及管路)、增加运行费用(如注射泵电耗)和管理难度(如药剂注入量管控)。膜分离法依靠纳滤和超滤等除砷,但是该法存在运行费用高、电耗较大、管理复杂、反洗废液处理难度大等问题,基本不适用于广大农村地区的地下水治理尤其是原位治理。吸附法主要依靠合成沸石、改性膨润土、零价铁(ZVI)等吸附材料除砷。其中,ZVI展现出了良好的除砷能力,不需考虑再生问题,而且因质地坚硬、价格低廉、来源广泛等较适合应用于偏远地区的地下水原位修复。然而,ZVI除砷能力受到介质类型(如铁渣、纳米铁、铁粉)、环境因素(如pH值、Eh值、共存物)、砷浓度(如10、100、1 000 $\mu\text{g/L}$)、砷形态(如 H_3AsO_3 、 H_2AsO_4^-)等影响。仅就介质类型而言,不同类型的ZVI除砷能力相互间的参考意义不大。目前,针对铁粉ZVI除砷的影响因素及效果鲜有报道,可以借鉴的经验有限。基于此,笔者以地下水中砷为目标污染物,采用批试验和柱试验,开展ZVI(铁粉)去除五价砷的室内研究,探讨环境因素(初始pH值、无机阴离子、重金属和腐殖酸HA)对除砷能力的影响,考察动态运行条件下除砷效果及水质指标的变化,以期工程实践提供理论依据和设计参数。

1 材料与方法

1.1 试验材料

铁粉纯度为97%,325目,银白色,无预处理。

细沙(170~180目)和粗沙(16~20目)取自沈阳某沙场。腐殖酸购于国药集团化学试剂有限公司,粉末状,黑褐色,化学纯。砷酸钠、重铬酸钾、硝酸铅均为优级纯。模拟地下水由去离子水配制。如未特殊说明,所有试剂均为分析级。

1.2 批试验方法及设计

批试验用来考察不同环境因素对ZVI除砷效果的影响。将一系列含有100 mL模拟水的锥形瓶(250 mL)置于 $(15.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 、300 r/min的恒温振荡器中,定时取出悬浊液经 $0.45 \mu\text{m}$ 纤维滤膜进行抽滤,弃去20~25 mL初滤液,取滤后液测定水样的As、Eh值、pH值和可溶性总铁等水质指标,并记录室温。使用前,模拟水暴露于空气中,未采取任何除氧措施。采用HCl或NaOH调节模拟水初始pH值。

初始pH值的影响试验:当ZVI投量为0.2 g、初始As浓度为200 mg/L、Eh值为410 mV时,考察不同初始pH值(3.7、6.9)对除砷效果的影响。

阴离子的影响试验:当ZVI投量为0.2 g、初始As浓度为200 mg/L、Eh值为410 mV、pH值为6.9时,考察不同浓度阴离子(NO_3^- 浓度分别为100、1 000 mg/L; SO_4^{2-} 浓度分别为100、1 000 mg/L; PO_4^{3-} 浓度分别为100、1 000 $\mu\text{g/L}$)对除砷效果的影响。

重金属的影响试验:当ZVI投量为0.2 g、初始As浓度为200 mg/L、Eh值为410 mV、pH值为6.9时,考察不同浓度(100、1 000 $\mu\text{g/L}$)重金属(Cr、Pb)对除砷效果的影响。

HA的影响试验:当ZVI投量为0.2 g、初始As浓度为200 mg/L、Eh值为410 mV、pH值为6.9时,考察不同浓度HA(10、50 mg/L)对除砷效果的影响。

1.3 柱试验方法及设计

柱试验用以考察ZVI除砷的长期效果。试验柱为自行设计的有机玻璃圆柱,内径为4.5 cm,高度

为50 cm,由下至上依次分为布水区(高为5 cm)、反应区(高为40 cm)和出水区(高为5 cm)。在布水区和出水区填充粗沙(各为0.25 kg),起缓冲、过滤、保护、均匀布水的作用。在反应区填充铁粉(1.92 kg)和细沙(1.92 kg),二者按照1:1(质量比)均匀混合,其中细沙用以避免铁粉结块,并维持孔隙度与渗透性。进水由蠕动泵控制并采用上向流方式。柱内水温控制在 $(15.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 。铝箔包裹柱体,避免真菌生长。试验柱运行条件:进水As浓度为 $200\text{ }\mu\text{g/L}$,进水Eh值在410 mV左右,进水pH值为6.9~7.1,进水可溶性总铁浓度 $\leq 0.06\text{ mg/L}$,进水流速为1 m/d,平均孔隙度为42%,运行历时100个PV(孔隙体积)。

1.4 数据处理方法

对于批试验,As的去除率 η 见公式(1)。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: t 为时间,min; C_t 为 t 时刻的As浓度, $\mu\text{g/L}$; C_0 为初始时刻的As浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

对于柱试验,As的去除率见公式(2)。

$$\eta = (C_{n,\text{in}} - C_{n,\text{out}}) / C_{n,\text{in}} \times 100\% \quad (2)$$

其中: n 为孔隙体积数,个; $C_{n,\text{in}}$ 为第 n 个PV时进水As浓度, $\mu\text{g/L}$; $C_{n,\text{out}}$ 为第 n 个PV时出水As浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

1.5 分析方法及仪器

以As浓度作为主要的水质检测指标,同时测试Eh值、pH值、可溶性总铁、溶解氧和温度等其他指标。砷采用等离子发射光谱/质谱法(IRIS Advantage1000)测定,最低检出限为 $0.12\text{ }\mu\text{g/L}$,测试三次并计算平均值和标准偏差。pH值和Eh值采用数显酸度计(配有温度电极和Pt/AgCl电极)测定。可溶性总铁采用火焰原子吸收法(Z-5000型)测定。溶解氧和水温采用数显溶解氧仪测定。室温由普通水银温度计测定。

2 结果与讨论

2.1 批试验结果

2.1.1 初始pH值的影响

图1给出了初始酸性和中性pH值条件下As去除率与时间的关系。可以看出,无论在酸性还是中性环境下,随着反应时间的延长,去除率均呈增加趋势。当pH值=3.7时,反应120 min后去除率达到78.8%,之后随着时间增至300 min时去除率(81.8%)仅提高了3.0%;而pH值=6.9时,反应

120 min后去除率达到93.9%,之后随着时间增至300 min时去除率(99.5%)仅提高了5.6%。可见,溶液初始pH值显著影响ZVI除砷效果,且与酸性相比中性pH值更有利于ZVI除砷。

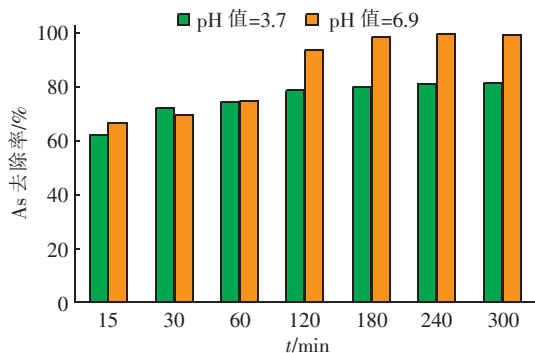


图1 不同pH值条件下As去除率随时间的变化

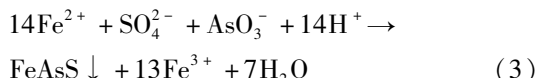
Fig. 1 Change of As removal efficiency with time under different pH conditions

ZVI在好氧腐蚀和厌氧腐蚀过程中会产生亚铁离子 $[\text{Fe}^{2+}]$,进而创造了腐蚀的ZVI表面。新生态的 Fe^{2+} 继续与氧、水和/或氢氧根反应生成磁铁矿、氢氧化亚铁和氢氧化铁 $[\text{Fe}^{3+}]$ 。因此,ZVI除砷不仅归因于 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} 与 Fe^0 发生表面吸附作用,还归因于它们与 Fe^{2+} 发生絮凝共沉淀作用以及与 Fe^{2+} 的腐蚀产物发生吸附作用 $[\text{10},\text{11}]$ 。当pH值为5~7时, Fe^{2+} 是一种理想的絮凝剂,同时在氧化环境中,在pH值近中性时,砷酸根更易吸附在铁矿物(如铁氧化物)表面,能较稳定地存在于固相中,进而解释了中性条件更有利于As(V)去除的现象。

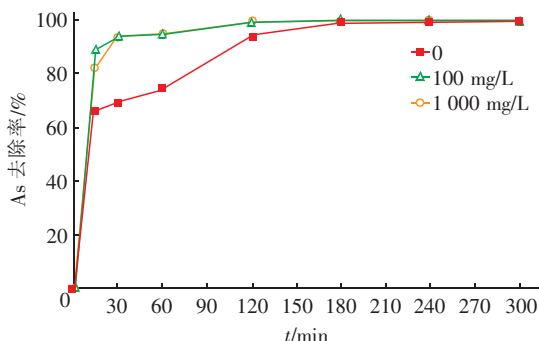
2.1.2 无机阴离子的影响

图2给出了不同无机阴离子存在条件下As去除率随时间的变化。可以看出,在高(1000 mg/L)、低(100 mg/L)浓度硝酸盐存在时,在反应初期的60 min内,硝酸盐显著促进了ZVI除砷,As去除率由74.8%(无硝酸盐)增加至94.4%以上(有硝酸盐)。陈春宁和Sun等也认为硝酸盐能够加快As去除 $[\text{8},\text{12}]$ 。这一现象归因于硝酸盐加快了ZVI腐蚀进程 $[\text{12}]$ 。磷酸盐和硫酸盐展现出了与硝酸盐相似的影响规律。Lien和Wilking认为磷酸盐会与砷酸盐竞争吸附点位而降低ZVI对砷的去除能力,但是这种负面影响主要取决于初始磷酸盐浓度和P:As值 $[\text{13}]$ 。本研究中,磷酸盐初始浓度分别为100和 $1000\text{ }\mu\text{g/L}$,而对应的P:As值分别为0.16和1.63。显然,这些P:As值非但没有抑制反而促进

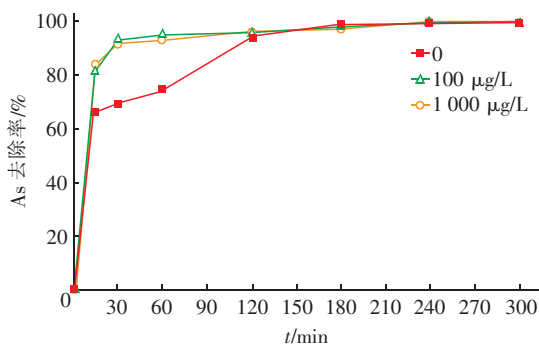
了As去除。硫酸盐可能因As(V)与 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 之间的氧化还原反应生成了稳定的FeAsS沉淀[见式(3)],从而促进了As去除^[12,14]。



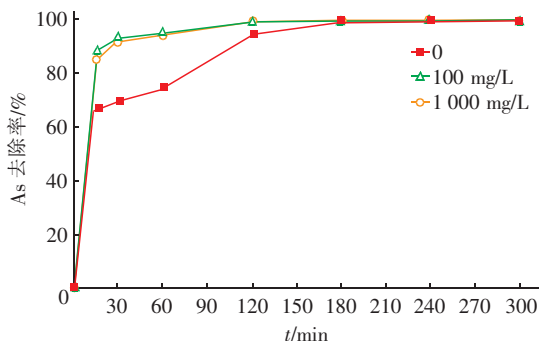
硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐的促进作用是一个利好消息,因为一方面这三种阴离子普遍存在于地下水中,在ZVI除砷过程中不需预处理措施,从而简化工艺流程和节省投资;另一方面当它们存在时,可以缩短水力停留时间,从而提高处理水量。



a. 硝酸盐的影响



b. 磷酸盐的影响



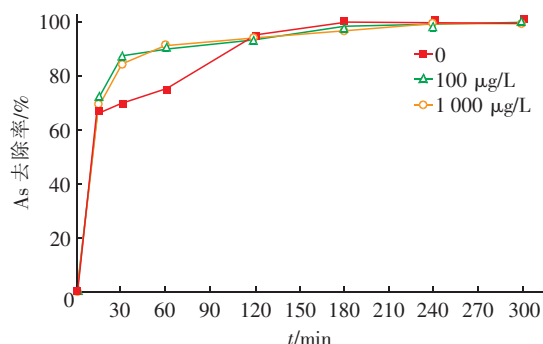
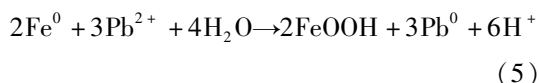
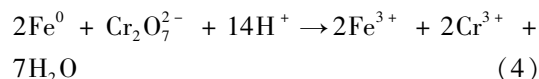
c. 硫酸盐的影响

图2 不同无机阴离子条件下As去除率随时间的变化

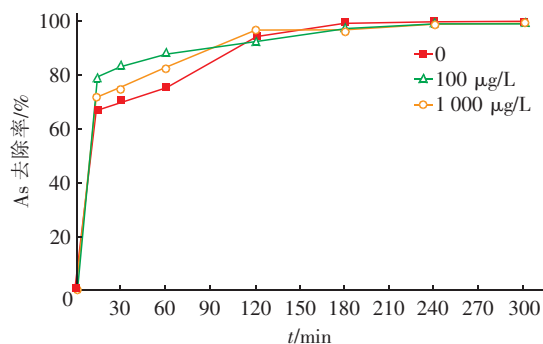
Fig. 2 Change of As removal efficiency with time under conditions of different inorganic anion coexistence

2.1.3 重金属的影响

图3给出了重金属存在条件下As去除率与时间的关系。可以看出,在高(1 000 μg/L)、低(100 μg/L)浓度铬和铅存在时,在反应初期(0~60 min),单一铬和铅显著加快且促进了ZVI除砷,同时铅浓度对除砷促进作用的影响更为明显。孟凡生等通过柱试验发现ZVI通过化学还原和共沉淀作用可以去除Cr(VI),而且在还原过程中会产生 Fe^{3+} [见式(4)]^[15]。李雅等通过批试验发现ZVI通过化学还原和絮凝吸附作用可以去除Pb(II),而且在还原过程中会产生FeOOH[见式(5)]^[16]。据此推测,ZVI分别在除铬和铅过程中产生的 Fe^{3+} 和FeOOH可以通过絮凝共沉淀作用去除水中部分砷。不难看出,面对当今日益复杂的地下水水质,ZVI同步去除复合重金属具有巨大的潜在应用价值,值得开展深入研究。



a. 铬的影响



b. 铅的影响

图3 不同共存重金属条件下As去除率随时间的变化

Fig. 3 Change of As removal efficiency with time under conditions of different heavy metals coexistence

2.1.4 腐殖酸的影响

图4给出了腐殖酸存在条件下As去除率与时间的关系。可以看出,当腐殖酸浓度为10 mg/L时,ZVI除砷能力显著下降,尤其是反应初期(前15 min),去除率下降了28.8%(与无腐殖酸情况相比),表明腐殖酸显著抑制了ZVI除砷,而当腐殖酸浓度增加至50 mg/L时,抑制作用更加明显。近来,其他学者也开展了相关研究。例如,陈春宁等发现腐殖酸浓度为2 mg/L时,其对ZVI除砷能力几乎没有影响,而当腐殖酸浓度达到8 mg/L时,其负面影响明显显现^[8]。Giasuddin等发现腐殖酸浓度为20 mg/L时,其对纳米ZVI除砷具有抑制作用,表面标准化速率常数降低了68%^[17]。天然有机质中含有独特的官能团,包括羟基、羧基、脂类、酚类、醌、氨基、亚硝基、巯基和其他基团,其中的羟基/羧基官能团能与金属(氢)氧化物等通过配位体交换-表面络合发生吸附作用。天然有机质基本带负电荷,会与同样带负电荷的As(V)形成竞争吸附^[18]。当腐殖酸浓度较高时,其对荷负电的As(V)的斥力使As(V)难以靠近铁(氢)氧化物,从而影响ZVI对As(V)的去除。

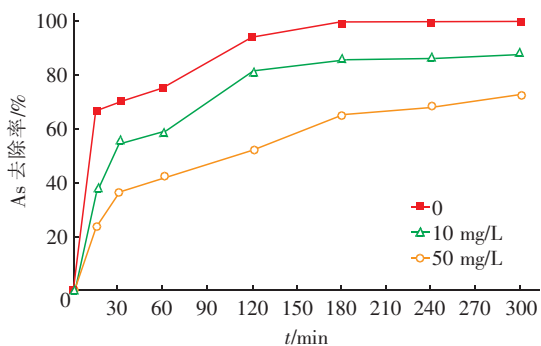


图4 腐殖酸存在条件下As去除率随时间的变化

Fig. 4 Change of As removal efficiency with time under condition of humic acid (HA) coexistence

2.2 柱试验结果

柱试验结果表明:在运行期间(0~100 PV),在进水As浓度为200 μg/L的条件下,As去除率始终大于95.0%,出水As浓度始终低于9.5 μg/L,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定的10 μg/L限值要求。可见,柱试验结果进一步证明ZVI能够有效且稳定地除砷,也说明ZVI并未完全钝化、失活。在运行期间,在进水pH值介于6.9~7.1之间时,出水pH值升至7.6~8.1之间。pH值

的升高缘于ZVI在好氧腐蚀和厌氧腐蚀过程中产生了OH⁻。在进水Eh值为385~425 mV之间时,出水Eh值降至110~145 mV之间。Eh的降低除了缘于ZVI在腐蚀过程中产生OH⁻之外,还归因于好氧腐蚀过程降低了溶解氧。Eh与水中溶解氧的对数呈正相关($r=0.935, P<0.05$),与pH值呈负相关($r=-0.983, P<0.05$)^[19]。值得一提的是,虽然《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)未规定Eh限值,但是饮用低Eh值的水可降低人体内活性氧的活性,提高抗氧化酶的活力,抑制多余活性氧的产生^[19]。因此,Eh值的降低有利于ZVI法的工程化应用。在进水可溶性总铁浓度(≤0.06 mg/L)忽略不计的情况下,出水总铁浓度由41.21 mg/L(PV=5)迅速降至2.54 mg/L(PV=20),并且随着运行时间的进一步增加基本维持不变。在运行初期,总铁浓度的快速降低说明ZVI的腐蚀速率因Fe⁰表面活性点位的减少而快速降低。但是,运行后期,稳定的总铁浓度及理想的As去除率说明腐蚀产生的Fe²⁺^[8]不仅保持了供需平衡,而且能够满足除砷的需求。

3 结论

① 溶液初始pH值会显著影响ZVI除砷效果,而且与酸性相比中性pH值更有利于砷的去除。当pH值=3.7时,反应120 min后去除率达到了78.8%,而pH值=6.9时,相应的去除率达到了93.9%。

② 硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐等阴离子的存在均显著加快且促进了ZVI除砷,砷与三者共存时,无需预处理措施。

③ 铬和铅显著加快且促进了ZVI除砷,同时铅浓度对除砷促进作用的影响更为明显。

④ 腐殖酸显著抑制了ZVI除砷,且腐殖酸浓度越高抑制作用越明显。

⑤ 在试验柱运行期间(0~100 PV),ZVI除砷效果良好且稳定,As去除率始终大于95.0%,出水As浓度始终低于9.5 μg/L,出水pH值升高至7.6~8.1之间,出水Eh值降至110~145 mV之间。

参考文献:

- [1] 刘懿颀,甘义群,王焰新,等. 铁矿渣去除水中砷实验研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(3):166-170.
- [2] 杨柳,张杰. 砷污染地下水的处理技术及工艺研究

- [J]. 给水排水,2013,39(11):164-168.
- [3] 王世雄,蒋峰芝,陈景. 铁盐絮凝法对阳宗海湖泊水体的除砷效果及底泥的稳定性考察[J]. 现代地质,2015,29(2):361-369.
- [4] 夏圣骥,高乃云,张巧丽,等. 纳滤膜去除水中砷的研究[J]. 中国矿业大学学报,2007,36(4):565-568.
- [5] Gecol H, Ergican E, Fuchs A. Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2004,241(1):105-109.
- [6] Chutia P, Kato S, Kojima T, *et al.* Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites[J]. J Hazard Mater, 2009,162(1):440-447.
- [7] Bhowmick S, Chakraborty S, Mondal P, *et al.* Montmorillonite-supported nano-scale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: kinetics and mechanism[J]. Chem Eng J, 2014,243:14-23.
- [8] 陈春宁,石林,熊正为,等. Fe^0 对饮用水中砷的去除效率及影响因素[J]. 安全与环境学报,2007,7(4):46-49.
- [9] Hashim M A, Mukhopadhyay S, Sahu J N, *et al.* Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater[J]. J Environ Manage, 2011,92:2355-2388.
- [10] Baikousi M, Georgiou Y, Daikopoulos C, *et al.* Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal[J]. Carbon, 2015,93(5):636-647.
- [11] 潘茂华,朱志良. 自然环境中砷的迁移转化研究进展[J]. 化学通报,2013,76(5):399-404.
- [12] Sun H, Wang L, Zhang R, *et al.* Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron[J]. J Hazard Mater, 2006,129(1/3):297-303.
- [13] Lien H L, Wilking R T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2005,59(3):377-386.
- [14] 陈春宁,石林,刘金香,等. 水中竞争性阴离子对 Fe^0 除砷效率的影响研究[J]. 南华大学学报:自然科学版,2006,20(4):51-54,58.
- [15] 孟凡生,王业耀,张星星. 零价铁 PRB 修复硝酸盐和铬复合污染地下水[J]. 环境科学研究,2012,25(11):1279-1284.
- [16] 李雅,张增强,沈锋,等. 堆肥+零价铁可渗透反应墙修复黄土高原地下水中铬铅复合污染[J]. 环境工程学报,2014,8(1):110-115.
- [17] Giasuddin A B M, Kanel S R, Choi H, *et al.* Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal[J]. Environ Sci Technol, 2007,41(6):2022-2027.
- [18] 杨芬,朱晓东,韦朝阳. 陆地水环境中砷的迁移转化[J]. 生态学杂志,2015,34(5):1448-1455.
- [19] 尹军,刘志生,赵可,等. 饮用水中无机成分与氧化还原电位的关系[J]. 环境与健康杂志,2006,23(2):148-151.



作者简介:马会强(1982-),男,黑龙江萝北人,博士,副教授,主要从事地下水污染修复研究。

E-mail: mahuiqiang0921@126.com

收稿日期:2016-07-12