

零价铁在水处理技术中的研究现状及发展趋势

刘振中^{1,2}, 邓慧萍¹, 詹健²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 南昌大学建筑工程学院, 江西 南昌 330031)

[摘要] 介绍了零价铁在水处理中的应用现状。零价铁可被用于处理水中的各种污染物质, 其中包括重金属、有机化合物、病毒、营养元素、天然有机物以及消毒副产物等。简要叙述了纳米级零价铁的制备方法, 并提出了把纳米级零价铁做为改性剂改性滤料的设想。

[关键词] 零价铁; 水处理; 改性滤料

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2007)10-0013-04

Situation and development of zero-valence iron in water treatment

Liu Zhenzhong^{1,2}, Deng Huiping¹, Zhan Jian²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Architecture Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The application of zero-valence iron to water treatment is introduced. It can be used for removing a variety of contaminants in water such as heavy metal, organic compounds, virus, nutrient elements, natural organism and disinfection by-products. The synthesis method of zero-valence iron nanoparticle is described briefly. A conception that zero-valence iron nanoparticle, as a kind of modifier, can be used as modified filter media is put forward.

Key words: zero-valence iron; water treatment; modified filter media

- (10): 1785-1790.
- [8] Shama V K, Bumett C R, Yngard R A, et al. Iron(VI) and Iron(V) Oxidation of Copper(II) Cyanide[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(10): 3849-3854.
- [9] 孔凡贵, 王宝辉, 陈颖. 高铁酸盐氧化絮凝去除含油污水中的油[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(2): 27-29.
- [10] 王宝辉, 孔凡贵, 张铁锴, 等. 高铁酸钾氧化去除油田污水中聚丙烯酰胺的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(1): 21-23.
- [11] Waite T D, Gilbert M. Oxidative destruction of phenol and other organic water residuals by iron(VI) ferrate[J]. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 1978, 50(3): 543-551.
- [12] Jiang J, Wang S, Paragouloupoulos A. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 212-219.
- [13] Jiang J, Yin Q, Zhou J, et al. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals(EDCs) in wastewaters[J]. Chemosphere, 2005, 61(4): 544-550.
- [14] Temple T B, Thickett G W. The possible formation of iron(V) and cobalt(V) in molten sodium nitrite[J]. Aust. J. Chem, 1973, 26(5): 1137-1141.
- [15] Benon H, Bielski J, Thomas M J. Studies of Hypervalent Iron in Aqueous Solutions. 1. Radiation-Induced Reduction of Iron(VI) to Iron(V) by CO₂[J]. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(25): 7761-7764.
- [16] Shama V K, Winkelmann K, Krasnova Y, et al. Heterogeneous photocatalytic reduction of ferrate(VI) in UV-irradiated titania suspensions: Role in enhancing destruction of nitrogen-containing pollutants[J]. International Journal of Photoenergy, 2003, 5(3): 183-190.
- [17] Rush J D, Benon H, Bielski J. Decay of Ferrate(V) in Neutral and Acidic Solutions: A Premix Pulse Radiolysis Study[J]. Inorg. Chem, 1994, 33(24): 5499-5502.
- [18] Shama V K, Bumett C R, O'Connor D B, et al. Iron(VI) and iron(V) oxidation of thiocyanate[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(19): 4182-4186.
- [19] Shama V K, O'Connor D B. Ferrate(V) oxidation of thiourea: A premix pulse radiolysis[J]. Inorg. Chim. Acta., 2000, 31(1): 40-44.
- [20] Shama V K. Ferrate(VI) oxidation of pollutants: A premix pulse radiolysis[J]. Rad. Phys. Chem, 2002, 65(4): 349-355.
- [作者简介] 王利平(1960—), 1994年毕业于西安建筑科技大学, 硕士, 教授。电话: 0519-6330087, E-mail: wlp@emjpu.edu.cn, wlp60@126.com
- [收稿日期] 2007-04-12(修改稿)

随着经济的快速发展,我国水环境受污染状况越来越严重。水体中的主要污染物包括天然有机物(NOM)、有机氯化物、重金属、营养元素、病毒等。如何能经济有效地去除水中污染物,一直是水处理界追寻的目标。

自从 20 世纪 80 年代末有人报道零价铁可以还原去除水溶液中的氯代有机物以来,利用零价铁处理水体污染物一直是非常热门的研究领域。近年来,零价铁已被广泛地用来降解和去除环境中的有机污染物质和无机污染物质。

铁化学性质活泼,来源丰富,价格低廉。零价铁具有一定的比表面积,电负性很大,电极电位 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$,具有还原能力,可将金属活动顺序表中排于其后的金属置换出来并沉积在铁的表面,还可将氧化性较强的离子或化合物及某些有机物还原。 Fe^{2+} 具有还原性, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$,因而当水中有氧化剂存在时, Fe^{2+} 可进一步被氧化成 Fe^{3+} ,并在一定的 pH 条件下,可形成铁的氢氧化物,其对溶液中的污染物有吸附和絮凝的作用。纳米级零价铁比普通零价铁具有更大的比表面积、更高的反应活性及更强的吸附性。纳米级零价铁作为一种新型材料是当今研究的前沿领域,有着广阔的应用前景。纳米级材料是指空间三维中至少有一维处于纳米尺度范围或以其作为基本单元构成的材料。

1 零价铁在水处理中的应用

1.1 零价铁对重金属的去除

当前,世界各国的地下水受重金属的污染日益严重。修复地下水时采用的抽出处理法成本较高、周期长、能耗大且地面的二次污染状况严重。在此基础上又发展了原位修复技术,渗透反应隔栅(PRB)就是其中较为热门的方向。零价铁常被用作其中的反应介质。孟凡生等^[1]在对受铬污染的地下水的研究中,分别以活性炭、零价铁、活性炭+零价铁作为反应介质,设计 PRB 对地下水进行处理,结果发现单独采用石英砂除铬效果不明显,石英砂和活性炭相混合有一定的去除效果,但处理到一定程度时活性炭出现吸附饱和。而零价铁的去除作用明显,零价铁和活性炭联合使用效果更佳,可使出水中 Cr 的质量浓度 $< 0.05 \text{ ng/L}$,达到国家标准。原因是零价铁对 Cr(VI)有较强的还原作用,零价铁与活性炭配合作用时,表面“变大”,增强了铁的反应能力,格栅内零价铁在有氧和厌氧条件下都可能发生

电池腐蚀反应(零价铁充当阳极,炭充当阴极)。而由于活性炭对氢离子和 Cr 均有吸附作用,所以氢离子对 Cr 的吸附存在竞争作用。但铁被腐蚀后,体系的 pH 升高,使得氢离子竞争作用变弱,从而使活性炭对 Cr 的吸附性能增强。M. P. Robert 等^[2]在研究用零价铁处理地下水铬污染时发现,采用序批式反应, Cr(VI)还原依赖于 pH、零价铁的浓度以及零价铁的类型。采用零价铁还原 Cr(VI),反应较快,去除率和零价铁的浓度成正比, pH 越高,其去除率越慢。K. Karschunke 等^[3]采用铁去除饮用水中的砷时发现,投加 45.8 g 的铁粉处理含有 $500 \mu\text{g/L}$ As(V) 的水龙头的水是可行的。A. H. Khan 等^[4]在处理孟加拉国受砷污染的地下水时,使用了由铁屑和砂为滤料的滤池,实验结果表明在一定的条件下,零价铁对砷有着较好的去除效果。X. L. Olivier 等^[5]在用砂和零价铁对 As(III)的去除研究中发现,使曝气过的溶液通过砂和零价铁的混合滤柱,最终出水的 $\text{As} < 50 \mu\text{g/L}$ 。在该过程中,不需要添加氧化剂。并认为,二价铁在被氧化的同时,会导致 As(III)的氧化。生成的 As(V)吸附到所形成的水合氧化铁的表面。

1.2 零价铁对放射性元素的去除

B. Gu 等^[6]在对地下水中的铀(U)的去除当中,采用零价铁还原沉淀 U(VI)。研究比较了零价铁和几种吸附材料对地下水中 U 的去除效果。结果表明零价铁填料比其他几种吸附剂如泥炭、氧化铁等去除水溶液中的 U(VI)更有效。在 U 初始质量浓度高达 18 g/L 时,几乎 100%的 U 可被零价铁去除。

1.3 零价铁对含氯有机物及消毒副产物的降解

含氯有机物包括氯代烷烃、氯代烯烃、氯代芳香烃以及有机氯杀虫剂等。

有机氯化物是重要的化工原料和有机溶剂,广泛地应用于化工、医药、制革、电子等产业。加上挥发性氯代烃还是饮用水氯消毒的副产物,使其成为地下水和饮用水中最常见的有机污染物之一。许多氯代有机化合物具有三致效应(致癌、致畸、致突变)或可疑三致效应。因此对此类污染物污染的环境水体进行恢复处理已迫在眉睫。

近年来,人们对研究水中氯代有机物的分解方法越来越感兴趣,其中还原脱氯是一种有前途的新方法,它将氯化有机物转变为不含氯的有机物和氯离子。零价铁是一种重要而廉价的处理受氯代溶剂污染水体的有效材料。P. Zhang 等^[7]使用改性沸石

和零价铁颗粒组合来研究还原脱氯,实验证明可以将其降解速率提高 3~9 倍,而且还会使反应更有利于发生氢解,原因可能是沸石的吸附作用提高了铁表面反应点位氯代有机物的浓度。

W. A. Arnold 等^[8]利用零价铁、锌等还原剂研究了 1,1,2,2-四氯乙烷(TeCA)的还原脱氯,证明零价金属可以与水溶液中的 TeCA 有效地发生氧化还原反应,1,1,2,2-TeCA 首先主要发生 β 还原消除,生成顺式-二氯乙烯和反式-二氯乙烯中间产物,然后再进一步还原脱氯。L. J. Matheson 等^[9]考察了氯代甲烷系列在零价铁体系中的还原降解,认为四氯化碳脱氯的主要机理是逐级氢解原理,三氯甲烷和二氯甲烷为主要反应产物。Y. Liu 等^[10]在对三氯乙烯(TCE)的处理过程中,采用纳米级零价铁对其去除,同时比较了两种纳米级零价铁(合成的纳米铁和市场上的纳米铁)与该污染物的反应速率、途径及效率。

M. Raymond 等^[11]研究了零价铁作为水处理剂去除水中四种氯消毒副产物卤乙酸(三氯乙酸、一氯二溴乙酸、三溴乙酸、一氯二溴乙酸)的效果。实验表明所有的化合物均和零价铁发生反应,且溴比氯更容易去除,三溴乙酸可以直接被脱卤为乙酸。

有些污染物单纯用零价铁处理,去除速率较慢。但通过把铁改性,可加速反应进行。如采用 Pd/Fe、Ni/Fe、Cu/Fe、Si/Fe 以及沸石/Fe 组合等还原降解水中含氯有机物可以明显提高还原脱氯的速率和能力。C. Grittini 等^[12]研究证明在常温常压条件下零价铁一般很难与多氯联苯(PCBs)发生反应,但是如果使用 Pd/Fe 组合就可以使 PCBs 快速还原脱氯。各种同系物在 5~10 min 内都发生了还原脱氯,经检测反应产物为联苯和氯离子;在另一对照实验中,使用的是没有钯化的铁,结果没有检测到联苯的生成。所以证明钯在还原多氯联苯过程中起到了非常重要的作用。另外,也有很多研究表明 Pd/Fe 组合可以明显提高对 TCE、PCE 等的还原脱氯性能。

1.4 零价铁对病毒的去除

水体中可能含有一定的病毒,由于病毒比细菌的穿透力更强,因此用常规过滤很难去除。氯化消毒对病毒和病原菌的处理效果不如对细菌的处理效果好。Y. You 等^[13]采用零价铁去除水中的病原菌,其中铁颗粒以石英砂为载体, $V_{\text{石英砂}}:V_{\text{铁}}=1:1$ 。实验表明,其对 Φ X174 和 MS-2 病毒的去除率高达 99.99%。一般认为去除病毒的机理是病毒颗粒通过

静电吸引被吸附到氧化铁表面后,在强大的吸引力作用下失活或分解、丧失感染能力。一些研究表明,通过在铁表面的腐蚀作用及形成氧化物,零价铁可持续去除水中的病毒或使其失去活性。J. P. Murray 等^[14]发现脊髓灰质炎病毒可被吸附到铁的氧化物表面。磁铁矿和赤铁矿也有吸附多种病毒的功效。

1.5 零价铁对 NOM 的去除

水体中 NOM 影响饮用水水质,增强有机微污染物的传输和分布,利于消毒副产物的形成,为微生物生长提供基质,降低工艺的处理效率。有研究表明,NOM 如腐殖酸可吸附到氧化铁表面。当原水流经含有零价铁的介质表面时,铁通过不断的腐蚀形成氧化铁,腐殖酸就可不断地被从水中去除掉。G. Sposito^[15]认为 NOM 吸附到矿物表面的主要机理是静电作用、配位交换、疏水作用以及阳离子架桥。R. L. Parfitt 等^[16]通过红外光谱分析研究发现富里酸吸附到针铁矿表面是由于富里酸的 COO^- 和针铁矿的羟基发生了络合作用。R. Gu 等^[17]研究了 NOM 和氧化铁表面的相互作用机理,结果发现,在 NOM 和氧化铁表面的羧基/羟基功能团的配位交换是主要的作用机理,尤其在酸性和偏酸性条件下。

1.6 零价铁对营养元素的去除

在地表水与地下水中,由于农业化肥以及污水的排放,氮素、磷素已成为人们关注的目标。美国及欧盟均对其提出限制值。 NO_2^- 对人的健康有威胁,而 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 排放到环境中会引起水体的富营养化。

W. Paul 等^[18]采用零价铁对 NO_3^- 进行去除研究,并对两种不同来源的零价铁的 NO_3^- 去除率进行比较。结果发现,零价铁对 NO_3^- 的去除率 $>80\%$,相同条件下,铁的比表面积大时 NO_3^- 的去除率相对高些, NO_3^- 初始浓度高的去除率较大。并发现,溶液中溶解氧初始浓度越高,零价铁滤柱对 NO_3^- 的去除率越大。这一结论和溶解氧阻碍 NO_3^- 还原的序批式实验相反。合理的解释可能是在溶解氧的存在下,会生成一些不稳定的铁氧化合物,对 NO_3^- 的去除有一定的作用。溶液中生成的 Fe^{2+} ,可与 NO_3^- 或溶解氧发生反应,形成 Fe^{3+} 或沉淀物并可作为新的矿物质来去除污染物。M. J. Alowitz 等^[19]对零价铁去除 NO_3^- 、 NO_2^- 的动力学进行研究,结果发现零价铁的比表面积对 NO_3^- 的去除影响较小,对 NO_2^- 的去除影响较大,其中 pH 对两种物质的降解速率影响较为显著。

2 纳米级零价铁的制备

纳米级零价铁比普通零价铁具有更大的比表面积, 更高的反应活性。纳米级零价铁的制备方法总体可分为物理法和化学法。物理法包括蒸发凝聚法、溅射法、高能机械磨球法。化学法包括液相化学还原法、活性氢—熔融金属反应法、气相化学还原法、气相热分解法^[6]。

水处理中零价铁的制备多采用化学法中的液相化学还原法, 溶液中的金属铁盐 主要是 Fe(II) 和 Fe(III) 盐) 在强还原剂 (KBH_4 、 NaBH_4 等) 的作用下, 还原为单质金属铁粒子^[7]:

对于 Fe^{2+} :



对于 Fe^{3+} :



3 发展趋势及建议

零价铁作为一种来源丰富、价格低廉的水处理剂, 能有效地处理水体中的污染物质。而纳米级零价铁因其具有更大的比表面积、更高的反应活性, 受到水处理研究者的推崇, 属于当今研究的前沿领域, 有着广阔的发展前景。目前, 如何把纳米级零价铁结合到常规水处理工艺中, 如以纳米级零价铁为改性剂对当前几种常见滤料进行改性, 针对水体中某类污染物质进行处理, 是水处理工作者的一个新的研究方向。

[参考文献]

- [1] 孟凡生, 王业耀, 汪春香, 等. 铬污染地下水的 PRB 修复试验[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 22- 25.
- [2] Robert M P, Robert W P, Sharon K H, et al. Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation [J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(8): 1 913- 1 922.
- [3] Karschunke K, Jekel M. Arsenic removal by iron hydroxides produced by enhanced corrosion of iron[J]. Water Sci. Technol.: Water Supply, 2002, 2 (2): 237- 245.
- [4] Khan A H, Rasul S B, Munir A K M, et al. Appraisal of a simple arsenic removal method for groundwater of Bangladesh[J]. Environ. Sci. Health: Part A- Toxic/Hazard. Substance Environ. Engineering, 2000, 35(7): 1 021- 1 041.
- [5] Olivier X L, Stephan J H. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron [J]. Water Research, 2005, 39 (9): 1 729- 1 740.
- [6] Gu B, Liang L, Dichey M, et al. Reductive Precipitation of Uranium (VI) by Zero-Valent Iron[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(21): 3 366- 3 373.
- [7] Zhang P, Tao X, Li Z, et al. Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(16): 3 597- 3 603.
- [8] Arnold W A, Winget P. Reductive Dechlorination of 1, 1, 2, 2- Tetrachloroethane[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(16): 3 536- 3 541.
- [9] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(12): 2 045- 2 053.
- [10] Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(5): 1 338- 1 345.
- [11] Raymond M, Zhang L, Arnold W A. Reduction of Haloacetic Acids by Fe^0 : Implications for Treatment and Fate[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(11): 2 258- 2 263.
- [12] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, et al. Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the Surface of a Pa/Fe Bimetallic System[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(11): 2 898- 2 900.
- [13] You Y, Han J, Chiu P, et al. Removal and Inactivation of Water-borne Viruses Using Zerovalent Iron[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(23): 9 263- 9 269.
- [14] Murray J P, Laband D J. Degradation of poliovirus by adsorption on inorganic surfaces[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1979, 37(6): 480- 486.
- [15] Sposito G. The surface Chemistry of Soils[M]. New York: Oxford University Press, 1984: 60- 70.
- [16] Parfitt R L, Fraser A R, Farmer V C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite [J]. J. Soil. Sci., 1977, 28(3): 289- 296.
- [17] Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanism and Models[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(1): 38- 46.
- [18] Paul W, Jennifer J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns[J]. Water Research, 2003, 37(8): 1 818- 1 830.
- [19] Alowitz M J, Scherer M M. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(3): 299- 306.
- [20] 梁震, 王焰新. 纳米级零价铁的制备及其用于污水处理的机理研究[J]. 环境保护, 2002(4): 14- 16.
- [21] Sun Y, Li X, Cao J, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 120(1): 47- 56.

[作者简介] 刘振中(1979—), 2004年毕业于西安理工大学环境工程专业, 现为同济大学环境科学与工程学院在读博士生。电话: 13621977396, E-mail: liuzz79@126.com

[收稿日期] 2007 - 05 - 11(修改稿)