

# 零价铁去除重金属污染物的研究进展

冯婧微, 雷晓燕

(沈阳化工大学环境与生物工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**近年来,零价铁技术作为修复重金属污染的一种有效方法,得到了较好的应用开发。对国内外应用零价铁技术去除环境介质中的重金属进行了综述,介绍了铁屑、铁粉、微米/纳米级零价铁、改性零价铁去除重金属的反应,同时对该项技术存在的问题及今后的研究方向提出了建议。

**关键词:**重金属污染物;零价铁;去除

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)10-0036-04

## Advances in heavy metals contaminants remediation by zero-valent iron

FENG Jing-wei, LEI Xiao-yan

(College of Environmental and Biological Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** The advances in research of heavy metals contaminants remediation by zero-valent iron are reviewed in detail, the reactions of removing heavy metals by iron scrap, iron powder, micro/nano Fe(0), modified Fe(0) are introduced. In addition, the existing issues in heavy metals contaminants remediation by zero-valent iron and its future research direction are suggested.

**Key words:** heavy metals contaminants; zero-valent iron; remediation

重金属来源广泛,产生于多种生产过程中,如采矿、冶炼、化肥工业、皮革染坊、电池、造纸、杀虫剂生产等<sup>[1]</sup>。对于重金属污染,传统的治理方法包括化学沉淀、离子交换、活性炭吸附、化学氧化-还原、反渗透、电渗析及超滤等<sup>[2-5]</sup>。然而,这些传统方法均有其局限性,如效率低下、操作条件苛刻、费用高昂、产生剩余污泥而造成污泥最终处置费用的增加等<sup>[6]</sup>。利用零价铁对重金属污染进行还原或修复已经发展了几年时间,研究表明,利用微米/纳米零价金属铁可以有效还原或去除重金属,相比于粒径较大的金属颗粒或传统的吸附材料,其效果好、效率高、速率快,而且使用后可再生,成本较低。已经证实微米/纳米级零价铁可成功治理重金属如 Cr、Cd、Pb、Ag、Ni、As 及 Zn 等<sup>[7-8]</sup>。本文中利用零价铁去除某些重金属展开论述。

## 1 国内外研究进展

### 1.1 国内研究进展

利用零价铁进行废水处理最早开始于电镀废水和重金属离子废水的处理<sup>[9]</sup>。国内外许多学者对用零价铁还原重金属污染物进行了大量研究,结果

表明,零价铁还原重金属污染物不仅去除效率高,而且工艺简单,操作费用低,实用性强。

国内目前应用零价铁去除重金属污染物研究较多的是对 Cr、As、Cd 等污染物的去除或同步修复,其去除机理大致可总结为还原作用、沉淀作用、吸附作用及絮凝作用<sup>[10]</sup>的分散、组合或共同作用。在零价铁去除 Cr(VI) 方面,黄园英等<sup>[11]</sup>用比表面积为 2.89 m<sup>2</sup>/g 的铁屑对含有 Cr(VI) 的废水进行批实验研究,分别考察了 Cr(VI) 初始浓度对去除效果的影响以及固液比和温度对反应速率的影响。结果表明,当固液比一定、进水质量浓度在某一范围内时, Cr(VI) 的去除率均达 99% 以上,但原水质量浓度增加,反应时间延长;其他条件相同时,一定范围内反应速率随固液比增大而增大,当固液比增大到一定程度时,反应速率变化甚微;另外反应速率随温度的升高而增大。

一些学者基于零价铁粉对 Cr(VI) 的去除效果,还考虑了某些影响因素(如水化条件、酸度和铁的投加量等),并对去除机理进行了探讨。张瑞华等<sup>[12]</sup>以废铁屑为原料,在实验室条件下研究了铬的去除效率和速率,实验分别对蒸馏水和自来水中

收稿日期:2010-07-19

作者简介:冯婧微(1976-),女,博士生;梁成华(1958-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为水处理技术,通讯联系人,024-89383904, jwfeng0101@163.com。

Cr(VI) 进行去除, 结果 5 min 内蒸馏水中 Cr(VI) 的去除较快, 5 min 后自来水中铬去除速率高于在蒸馏水中的, 15 min 后自来水中 Cr(VI) 的浓度已低于国家饮用水标准。作者以此认为, 在实际水体修复中, 铬的去除速率有可能高于实验室模拟结果。在对铬的去除速率影响因素考察中, 他们得出了溶液 pH、铁投加量、铬初始浓度依次为影响铬去除效率和速率的因素。此外, 还讨论了零价铁除铬机理。前人依据标准电极电位及电极反应提出零价铁除铬一般为氧化还原反应, 而他们依据所得出的结论认为, 零价铁除铬的机理应为氧化还原反应和共沉淀作用, 这一理论可以很好地解释随 pH 降低, Cr(VI) 去除率加快, 但总铬去除率降低, 同时, 随 Cr(VI) 去除、pH 升高, 氧化还原电位也随之降低的实验现象。

此外, 国内学者应用零价铁对水体中的砷也进行了相关研究。饶品华等<sup>[13]</sup>着重探讨了天然有机物腐殖酸对零价铁除砷的影响并对其机制进行深入分析, 结果表明, 零价铁通过其腐蚀产物的吸附作用可以快速有效地去除水体中的砷, 而腐殖酸显著抑制砷的去除, 其浓度越高, 抑制作用越强, 这与国外学者 Giasuddin<sup>[14]</sup>所得结论一致。但进一步实验得出, 在无腐殖酸体系中, 零价铁与砷的反应符合准一级动力学, 相关系数达到 0.96 以上,  $k$  为  $0.0805 \text{ min}^{-1}$ 。而在腐殖酸体系中, 零价铁与砷的反应不符合准一级动力学, 他们分析这是由于腐殖酸和溶液中铁离子配合后抑制  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的形成, 从而改变了反应动力学参数所致,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  在反应中期的迅速形成是腐殖酸存在下零价铁与砷的反应不符合准一级动力学的根本原因。黄园英等<sup>[15]</sup>应用自制纳米铁、购置深圳专业纳米铁及铸铁屑对饮用水中 As(III) 的去除进行了比较研究, 实验证实自制纳米铁效果优于购置纳米铁及铸铁屑, 并通过实验得出纳米铁除砷的反应符合准一级动力学方程。

以上研究表明, 零价铁对于污染物的去除过程不仅取决于污染物类型, 而且与反应条件密切相关。

近来, 某些学者还将零价铁应用到放射性污染物的处理上。周泉宇等<sup>[16]</sup>利用硫酸盐还原菌和零价铁协同体系, 可有效去除含铀废水中的放射性污染物 U(VI) 和  $\text{SO}_4^{2-}$ , U(VI) 的去除率可达 99.4%,  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率为 86.2%, 废水的 pH 近中性。易正戟等<sup>[17]</sup>对零价铁固定 U(VI) 的反应动力学及反应机理进行了研究, 得出零价铁固定 U(VI) 的反应关于铀浓度之间为准一级反应; 但是关于零价铁浓度之

间、在较低的零价铁浓度下符合准一级反应动力学, 在较高的零价铁浓度下符合零级反应的结论。

虽然零价铁可以去除水体中的多种污染物, 但难免存在一些缺点和不足: 随反应时间的进行, 铁的氧化物或氢氧化物沉淀造成铁的反应性降低; 活性还原剂的粒径较大、活性点少(减小粒径、增加比表面积和反应活性点可以加快反应速度); 金属铁的使用寿命不长等。针对以上问题, 国内外学者又研究出改进的零价铁修复技术, 包括运用简单工艺可控合成纳米铁、在铁表面镀上一层其他金属的双金属系统、对纳米铁进行分散或表面改性等。纳米级零价铁的直径数量级只有 1~100 nm, 颗粒小, 具有较高的反应性, 能有效转化多种环境污染物, 广泛用于环境领域, 如地下水原位恢复及土壤沉积物处理<sup>[18]</sup>等。但正因为其颗粒细小, 放置于空气中极易发生团聚及氧化, 影响其反应活性, 所以近来的研究热点放在如何对纳米铁进行有效分散及改性。

耿兵等<sup>[19]</sup>以壳聚糖为稳定剂, 制备了平均粒径为 82.4 nm 的纳米零价铁颗粒。实验证实, 改性后纳米铁在 340℃ 以下具有很好的热稳定性, 壳聚糖稳定纳米铁对水体中 Cr(VI) 有很强的去除能力, 在空气中放置 60 d 后, 壳聚糖稳定纳米铁仍具有较高的活性。朱慧杰等<sup>[20]</sup>以活性炭为载体制备了负载型纳米铁, 用于去除饮用水中 As(III), 结果不仅吸附容量增大, 吸附速率提高, 而且吸附达平衡后对吸附剂进行再生, 效果良好, 没有发现吸附剂破损, 表明吸附剂具有良好的耐磨性和机械强度, 具有很好的应用前景。

由上可见, 目前国内关于零价铁体系研究大多数集中在零价铁对水体中重金属的反应上, 包括降解机理、降解反应动力学以及反应影响因素。对于受重金属污染的土壤或沉积物修复有待进一步研究。

## 1.2 国外研究进展

在国外, 零价铁已经证实能够成功修复如 Cd、Pb、Ag、Ni、As、Zn<sup>[7-8]</sup> 等重金属的污染。在利用零价铁来降解受 Cr(VI) 污染的土壤的研究方面, Franco 等<sup>[21]</sup>将纳米铁颗粒用来修复 Cr(VI) 污染的土壤, 通过批次及半批次实验, 运用不同种类、不同处理方法的金属铁对其进行还原去除, 包括  $\text{Fe}^{2+}$  (硫酸盐溶液)、零价铁(金属铁屑)、非稳定化零价铁、胶体状零价铁[通过羧甲基纤维素(CMC)稳定及超声作用]。实验中采用  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{Fe}^{2+}$  来制得零价铁; 采用在  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中加入 CMC 进行稳定, 然后再

通过超声作用有效分散,制得分散性能良好的胶体状零价铁。结果证实,改性分散的胶态零价铁效果最好,在土壤中 Cr(VI) 的平均质量浓度为  $(456 \pm 35)$  mg/kg 的条件下,批实验结果显示 1 g 胶态零价铁能够还原 280 mg Cr(VI)。该研究预示着零价铁技术对修复 Cr(VI) 污染的土壤和沉积物是一种行之有效的办法。

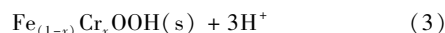
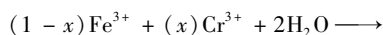
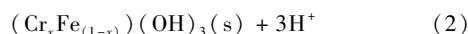
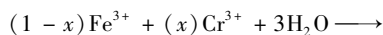
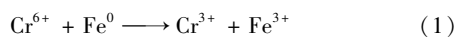
随着纳米技术在环境中的广泛应用,学者们也越来越关注纳米铁降解 Cr(VI) 的能力。Jae 等<sup>[22]</sup> 的研究结果表明,不同来源零价铁对 Cr(VI) 的去除能力差别明显,但是在 Cr(VI) 的去除容量及动力学研究上,却统一表现为还原速率很高且还原过程遵循一级反应速率方程,而且随着 Cr(VI) 初始浓度降低、温度升高,购置于不同产地的零价铁也都表现为还原速率升高。作者分析,影响零价铁还原 Cr(VI) 的化学参数包括温度系数、反应动力学速率及化学计量比,对条件的适当控制可将零价铁还原 Cr(VI) 成功应用于地下水的原位修复中。

关于纳米铁颗粒的稳定性问题,Ponder 等<sup>[23]</sup> 采用负载型纳米铁对 Cr(VI) 和 Pb(II) 进行了同步修复,经分析,纳米铁将 Cr(VI) 还原为 Cr(III),而将 Pb(II) 还原为 Pb(0),同时 Fe 被氧化为  $\alpha$ -FeOOH,反应包括吸附阶段,但整个动力学过程比较复杂。实验还表明,纳米铁对 Cr(VI) 和 Pb(II) 的去除速率是普通铁屑或铁粉的 30 倍,而历时 2 个月后,负载纳米铁对 Cr(VI) 的去除量仍为市售零价铁的 4.8 倍,这表明纳米铁颗粒在较长时间内(8 周)是可以在外部环境中保持反应活性的,这为纳米铁颗粒的实际应用提供了保证。

在纳米材料的可控合成方面,Ai 等<sup>[24]</sup> 用自制  $\text{Fe}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  核-壳结构纳米线去除水体中六价铬,在 pH 为 6.5、室温、Cr(VI) 初始质量浓度为 8.0 mg/L 条件下,该结构纳米线的吸附容量为 7.78 mg/g。通过系列实验,他们得出该结构纳米线只适用于处理低质量浓度(1.0 ~ 8.0 mg/L)的 Cr(VI),对于较高质量浓度(如 20 mg/L)Cr(VI) 的处理,其吸附容量只有 10.06 mg/g,效果不理想。另外,他们用 Freundlich 和 Langmuir 2 种吸附曲线对实验结果进行拟合,发现 Freundlich 曲线能更好地表达 Cr(VI) 的去除过程, $R^2$  为 0.98;在对动力学进行研究时,发现 Cr(VI) 去除符合准二级速率方程。此外,他们对吸附前后铁纳米线进行了 SEM、EDX、FT-IR 及 XPS 等多项表征,结果表明,被吸附在铁表面的 Cr(VI) 随后被部分还原成 Cr(III),以  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$  形

式存在于铁纳米线上,由此提出可能的去除机理:①溶液主体中的 Cr(VI) 通过质量传递到达铁纳米线表面;②Cr(VI) 在铁表面发生物理/化学吸附;③部分 Cr(VI) 被还原,以氧化铬或氢氧化铬的形式沉积于铁表面。

由以上学者研究可推知,Cr(VI) 的去除过程发生了沉淀或共沉淀作用,可用如下方程式表达:



Cr(VI) 的去除机理如此,As 却与之不尽相同。相关学者的研究表明,零价铁去除 As 的过程不包括将 As 还原为金属态的步骤,而仅是表面配合作用,反应进程中在 As 还没有到达零价铁表面时,铁的氢氧化物就已经在其表面形成,所以反应过程只与上方程中的后 2 个类似,不包括第一步骤<sup>[25]</sup>。不同学者就这一问题的研究得出了相似的结论<sup>[26-28]</sup>。此外,As 的去除速率还与零价铁的比表面、铁的类型及反应时间相关,这主要是由于铁表面腐蚀点的存在增大了对 As 的吸附能力,同时铁腐蚀后形成  $\text{Fe}^{2+}$  也增强了吸附及共沉淀作用<sup>[26-28]</sup>。因此,无论是 As(III) 还是 As(V),都可以从水中被零价铁有效去除。

在对砷去除影响因素的考察方面,Sushilraj-kanel 等<sup>[29]</sup> 用自制纳米铁去除地下水中的 As(V),批实验考察了 pH 和阴离子对去除效果的影响,并对吸附动力学方程和吸附机理进行了拟合和探讨。结果表明,自制的核-壳结构纳米铁经过 90 d 处理后,As(V) 逐渐转变为磁铁矿和磁赤铁矿的腐蚀产物;XPS 谱图证实有 25% As(V) 被还原为 As(III);As(V) 的吸附速率很快,速率常数随纳米铁浓度的变化表现为  $0.02 \sim 0.71 \text{ min}^{-1}$ ,符合准一级动力学方程。另外, $\text{HCO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSiO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  能够促进 As(V) 的吸附,结论与前述我国学者一致。

## 2 存在的问题及展望

综上所述,国内外学者主要运用铁粉、微米/纳米级零价铁反应介质,对环境中重金属污染物的还原去除进行了多数研究,并已经取得了一定进展。但目前的研究仍存在许多的不足:①需探索更加经济可行的工业化的纳米级零价铁生产方法;②拓展零价铁改性方法、改性试剂,延长其使用寿命;③加

强重金属被还原后的回收及固定化工作,提高总体效率;④进一步研究如何将其有效应用于工业污水及生产废物的实际处理上。目前应用零价铁技术处理重金属大多集中于在水介质中,对于土壤或沉积物中污染物的处理也正在研究中。但在修复的实践中还是应考察长期运行以及实际应用的最佳工艺条件,使其在重金属的去除过程中发挥更大的作用。

### 参考文献

- [1] 梅光泉. 金属废物的危害与治理[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(4): 54-56.
- [2] Celik A, Demirbas A. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes[J]. Energy Sources, 2005, 27(12): 1167-1177.
- [3] He Y T, Traina S J. Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions; The role of passivation[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(12): 4499-4504.
- [4] 谭西顺. 危害人体健康的杀手——六价铬[J]. 劳动保护, 2003(1): 61.
- [5] Gardea J L, Gonzalez J H, Tiemann K J, et al. Phytofilteration of hazardous cadmium, chromium, lead, and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (alfalfa) [J]. J Hazard Mater, 1998, 57(1/2/3): 29-39.
- [6] Ahluwalia S S, Goyal D. Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution[J]. Eng Life Sci, 2005, 5(2): 158-162.
- [7] Li X, Zhang W. Sequestration of metal cations with zero valent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(19): 6939-6946.
- [8] Chen S, Chen W, Shih C. Heavy metal removal from wastewater using zero-valent iron nanoparticles[J]. Water Science and Technology, 2008, 58(10): 1947-1954.
- [9] 陈郁, 全燮. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24-26.
- [10] 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.
- [11] 黄园英, 刘菲, 鲁雅梅. 零价铁去除 Cr(VI) 的批实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 349-351.
- [12] 张瑞华, 孙红文. 零价铁修复铬污染水体的实验室研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1192-1195.
- [13] 饶品华, 肖稳发, 徐善利, 等. 天然有机物对零价铁去除水体中砷的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(6): 43-46.
- [14] Giasuddin A B M, Kanel S R, Choi H. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(6): 2022-2027.
- [15] 黄园英, 刘丹丹, 刘菲. 纳米铁用于饮用水中 As(III) 去除效果[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 83-87.
- [16] 周泉宇, 谭凯旋, 曾晟, 等. 硫酸盐还原菌和零价铁协同处理含铀废水[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(9): 808-812.
- [17] 易正戟, 曹新星, 谢叶归. 零价铁固定 U(VI) 的反应动力学及反应机理研究[J]. 采矿技术, 2009, 9(2): 58-61.
- [18] 李琳, 刘菲. 水资源中氯代烃污染物的去除方法[J]. 黄金地质, 2002, 8(1): 74-76.
- [19] 耿兵, 李铁龙, 金朝晖, 等. 壳聚糖稳定纳米铁的制备及其对地表水中 Cr(VI) 的去除性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(4): 796-799.
- [20] 朱慧杰, 贾永锋, 吴星, 等. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中 As(III) 的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1644-1648.
- [21] Franco D V, Silval L M D, Jardim W F. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions[J]. Water Air & Soil Pollution, 2009, 197(1/2/3/4): 49-60.
- [22] Jae E Y, Jong S K, Yong S O, et al. Capacity of Cr(VI) reduction in an aqueous solution using different sources of zerovalent irons[J]. Korean J Chem Eng, 2006, 23(6): 935-939.
- [23] Ponder S, Johng D, Thomase M. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(12): 2564-2569.
- [24] Ai Z H, Cheng Y, Zhang L Z, et al. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core shell nanowires[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(18): 6955-6960.
- [25] Daus B, Wennrich R, Weiss H. Sorption materials for arsenic removal from water: A comparative study[J]. Water Research, 2004, 38(12): 2948-2954.
- [26] Su C, Puls R W. Arsenate and arsenite removal by zero-valent iron: Kinetics, redox, transformation, and implications for in situ groundwater remediation[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(7): 1487-1492.
- [27] Farrell J, Wang J, O' Day P, et al. Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(10): 2026-2032.
- [28] Nikolaidis N P, Dobbs G M, Lackovic J A. Arsenic removal by zero-valent iron: Field, laboratory and modeling studies[J]. Water Research, 2003, 37(6): 1417-1425.
- [29] Sushilrajkanal J M, Hee C. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent Iron as a colloidal reactive barrier material[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(7): 2045-2050. ■

### 《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于1980年,为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近30年的发展,《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响,一直入编《中文核心期刊要目总览》。今年,《现代化工》入编《2009—2010年中国科学引文数据库核心期刊》。目前,《现代化工》既是中文核心期刊也是科学引文数据库核心期刊。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统(<http://sdb.csdll.ac.cn>),点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部