DOI:10.19789/j.1004-9398.2015.05.011

零价金属在不同水质条件下对铬污染的处理研究

秦 序
(陇南师范高等专科学校,甘肃 成县 742500)

摘 要

铬是一般工业上经常使用的原料,故在工业区附近的地下水中,铬为最常见的污染物之一,近年来,利用零价铁处理铬污染的潜力也逐渐被重视. 由于零价铁的比表面积以及钝化膜为影响其去除效率极为重要的因子,而纳米化后的铁粉既具备较大的比表面积也具备较薄的钝化膜,故在应用上远比商用铁粉更有效率,因此本文主要比较J. T. Baker牌商业铁粉和自制纳米级铁粉对于六价铬的去除效果. 研究结果显示氯离子和硫酸根能增加商业铁粉对六价铬的去除效果,而硝酸根、高氯酸根及磷酸根则会使商业铁粉去除六价铬的效果变差.

关键词: 六价铬,商业铁粉,纳米铁粉.
中图分类号: O614.61,X131.2

1 目 的

铬是一般工业上经常使用的原料,其污染途径很多;电镀、鞣革、油漆、染料、制药及石油冶炼等工业均会产生含铬废水,因此在这些工厂附近的地下水中,铬是常见的污染物. 在天然水中,铬主要以二价、三价与六价三种氧化态存在[1,2],其中三价及六价为最重要的氧化态. Barlett 等人[3,4]实验室中的研究指出在自然的条件下三价铬及六价铬是可相互转换的. 在含氧较高天然水的范围内,六价铬为热力学上稳定的物种,但由氧气氧化三价铬的速率则是相当缓慢的[5]. 六价铬在酸性水中是相当强的氧化剂,在含有机质的天然水中,六价铬将被还原成三价铬然后再形成 $Cr(OH)_3$ 的沉淀物[6].

由于六价铬对有机物具有腐蚀性,因此六价铬的毒性远高于三价铬[1-5]. 此外,三价铬也较易被沉淀去除,因此在现行的六价铬废水处理方法中,首先都需先将六价铬还原成三价铬,再让三价铬在高 pH 的环境中形成氢氧化物沉淀. 一般进行铬系废水处理时,常用的还原剂有:二氧化硫、亚硫酸氢钠、硫化钠及重亚硫酸钠等还原性硫化物,但因为在地下水中这些还原剂无法与污染水进行快速而大面积的混合,这些还原剂无法应用在地下水处理上.

收稿日期:2014-11-24

零价金属的还原能力已广泛的被应用地下水污染整治工作上[7-10]. 1972 年 Sweeny[11] 首先将零价金属应用在含氯有机化合物的脱氯分解反应,研究结果发现,在室温、酸性条件下金属锌对 p,p′-DDT 效果极佳,主要产物为乙烷(ethane). 1996 年 Siatar 等人[12] 利用零价铁强大的还原能力还原水中硝酸盐. 近年来,利用零价金属处理铬污染的潜力也逐渐被重视. 零价金属的表面易形成钝化膜,常使得其活性难以维持,而降低金属的处理含铬地下水的可行性[13,14]. 不同的零价金属种类、来源及处理方式,亦影响到去除污染物的速率. 本文计划在这些方面进行深入研究,探讨不同的零价金属在不同水质条件下处理地下水中六价铬污染的可行性. 并利用电化学分析探讨钝化膜的形成与破坏的机制.

2 研究方法

2.1 商用铁粉部份

本研究的六价铬、氯离子、硫酸根、硝酸根、氯酸根及磷酸根的储备溶液分别以氧化铬(CrO_3)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠($NaNO_3$)、高氯酸钠($NaClO_4$)及磷酸钠(Na_3PO_4)配制. 实验时先取 10 mL 的 100 mg/L 六价铬储备溶液与适量的阴离子储备溶液到 100mL 的定量瓶中,然后以超纯水稀释至 100 mL,即可得到含适量阴离子的 10 mg/L 六价铬溶液. 此时将配好的溶液倒入 125 mL 的塑料瓶

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中,且加入 0.8 克的商业铁粉(J. T. Baker)后,再于 22 ℃下以 200 rpm 的频率震荡反应 1 h. 待反应完毕后以 0.45 μm 的针筒过滤头过滤水样后,测其 pH(电极法,Orion Research Inc.)和剩余的铬浓度(原子吸收光谱法,Perkin Elmer, AAS 800).

2.2 纳米级铁粉部份

本实验参考 Wang 等[15] 的纳米铁的配制方法制备纳米级铁粉,其配制步骤如下:

(1)利用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 配制 0.01 M 的铁离子储备溶液.

(2)取 50 mL 0.01 M 的储备溶液到 75 mL 的离心管中,并加入过量(约 0.1 g)的 $NaBH_4$.

(3)将溶液静置约 1 分钟后,将其固液分离.

(4)加入 50 mL 的蒸馏水重复步骤(3)洗掉残余的 $NaBH_4$,可得 0.027 9 g 的纳米级铁粉.

配制完成后,将含有 100 mg/L 的六价铬与含适量之阴离子的反应溶液 50 mL 加入离心管中,再以 200 rpm 的震荡速度恒温(22 ℃)反应 1 小时. 待反应完毕后以 0.45 μm 的针筒过滤头过滤水样后,再测其 pH 和剩余铬的浓度.

2.3 电化学实验

本文利用恒定电位/电流仪(Potentiostat/Galvanostat,Solartron,SI 1280B)探讨各种水质条件下铁极板在铬酸溶液中的腐蚀情形. 铁极板反应面积为 1 cm^2;以甘汞电极(Calomel electrode)为参考电极;扫描范围由 -2.0 V 到 2.0 V;扫描速度为 0.5 mV/s.

3 结果讨论

表 1 为商用铁粉在不同种类阴离子系统中的铬去除率比较表,由表可知氯离子及硫酸根离子有促进铬去除的效果,且此效果随着浓度的增加而增加,而又以氯离子的效果较佳. 商用铁粉在其它种类的阴离子的系统中则都没有任何去除六价铬的效果. 另外,在只有六价铬存在的系统中,铁粉去除六价铬的效率非常低,这应该是因为六价铬本身即有抑制铁腐蚀的作用.

表 1 商用铁粉在不同种类阴离子系统中的铬去除率比较

阴离子浓度	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	ClO_4^- (mg/L)
0	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
0.05M	12.34	0	0	0	0
0.5M	100	12.63	0	0	0

[Cr(Ⅵ)] = 10 mg/L, M_{Fe} = 0.8 g, V = 100 mL, T = 1 h.

图 1 ~ 5 为在不同阴离子存在的系统中,铁板的电压对电流扫描图,由图可知当腐蚀反应开始时,在氯离子及硫酸根存在系统中的腐蚀电流均远大于只有六价铬存在的系统,证明六价铬本身即有抑制铁腐蚀的作用. 另外由图 3、4 及图 5 可知,在硝酸根、高氯酸根及磷酸根存在的系统,其腐蚀电流与氯离子及硫酸根存在系统相差不多,但在此二系统中却没有明显的六价铬还原反应,这可能是因为硝酸根及高氯酸根本身也是强氧化物,也会与铁产生反应[16-18],因此可与六价铬竞争铁的表面反应位置,故在此二系统中都没有明显的六价铬还原反应. 另外在磷酸根存在的系统可发现很明显的钝化现象. 这是由于磷酸根的存在会大幅提升水溶液的 pH 值,pH 值上升至 4 以上时会使得铁表面的惰性层(passive film,主要成分为氢氧化铁或氧化铁)无法溶解,甚至会随着铁离子的释出而增厚,导致反应中断. 另外磷酸铁(Strengite)的溶解度也非常低(Ksp = 10 - 26.4),亦可能沉积在铁粉表面形成惰性层. 故在此系统也没有明显的六价铬还原反应.

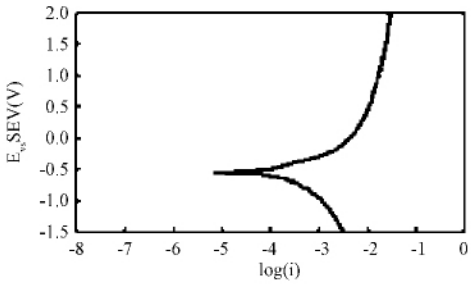


图 1 与氯化铵溶液中极化曲线

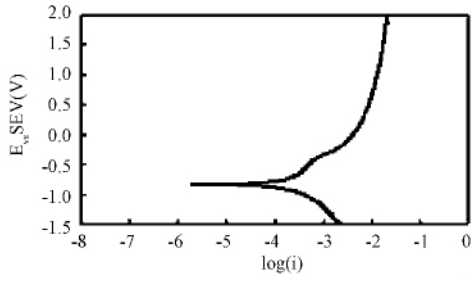


图 2 与硫酸溶液中极化曲线

表 2 则为纳米级铁粉系统在不同种类阴离子系统中的铬去除率比较表,由表可知以纳米级铁粉去除六价铬时,氯离子、硫酸根以及高氯酸根都不会对六价铬的去除有抑制作用,硝酸根对于六价铬的去除有微小的抑制作用,而磷酸根对于六价铬去除反应则有非常显著的抑制作用.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

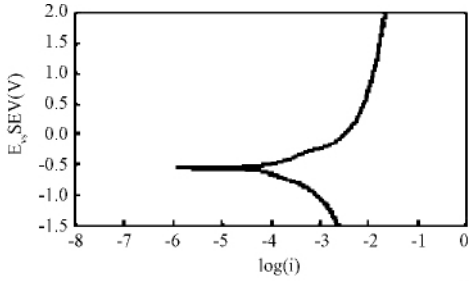


图 3　与高氯酸盐溶液中极化曲线

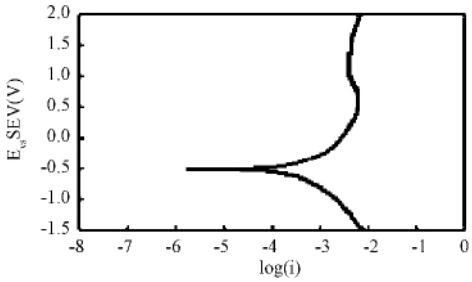


图 4　与硝酸溶液中的极化曲线

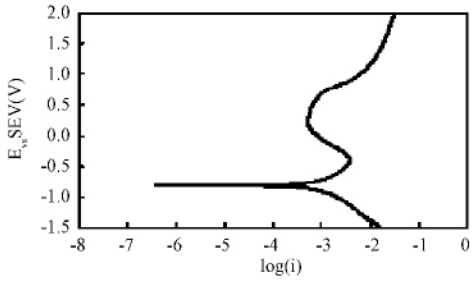


图 5　与硝酸盐溶液中极化曲线

表 2　纳米级铁粉系统在不同种类阴离子系统中的铬去除率比较

阴离子浓度	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	ClO_4^- (mg/L)
0	71.3	71.3	71.3	71.3	71.3
0.05 M	84.1	80.0	70.0	21.4	81.0
0.5 M	86.4	77.6			83.7

[Cr(Ⅵ)] = 100 mg/L, M_{Fe} = 0.0279 g, V = 50 mL, T = 1 h.

比较两者的结果可知,在氯离子、硫酸根、硝酸根、高氯酸根及磷酸根五种阴离子中,磷酸根对零价铁粉去除六价铬的反应效果影响最大,会大幅减少六价铬的去除率,这是因为磷酸根不但不会破坏惰性层,还会使其增厚,故在两种系统中都有抑制六价铬去除反应的效果. 另外值得注意的是,在商用铁粉的系统中,在只有六价铬存在的情形时铁粉几乎没有任何去除六价铬的效果,但在纳米级铁粉系统中,却可有 70% 左右的铬去除率,故氯离子与硫酸根离子在纳米级铁粉系统中的促进效果也不明显. 由以上的讨论可知,由于在商用铁粉的系统中,六价铬本身即有抑制腐蚀的作用,故需由氯离子或硫酸根来破坏铁粉表面的惰性层,以使铁金属能与六价铬接触将其还原为三价铬. 而在纳米级铁粉系统中,由于铁表面的惰性层远较商用铁粉薄,故惰性层的破坏与否不会对六价铬的去除效率有太大的影响. 上述结果说明在商用铁粉去除六价铬的系统中,钝化膜的破坏反应是主要的速率决定步骤,而在纳米铁去除六价铬的系统中却不是.

表 3 为在商用铁粉与纳米级铁粉系统中,单位铁粉重量可去除六价铬重量的比较表. 由表可知纳米级铁粉系统中的单位铁粉重量可去除六价铬重量远大于商用铁粉系统,这主要应该是由于纳米级铁粉的比表面积远大于商用铁粉所致. 由 BET 实验的分析可知,纳米级铁粉的比表面积高达 60.2 m^2/g,而商用铁粉的比表面积只有 0.448 m^2/g,两者的差异为 134 倍,故纳米级铁粉系统中的单位铁粉重量可去除六价铬重量远大于商用铁粉系统. 若以单位铁粉面积可去除的六价铬重量来比较两者之差异可能会比较公平.

表 4 为在商用铁粉与纳米级铁粉系统中单位铁粉面积可去除六价铬重量的比较表,若以最佳的反应情形为基础来比较($[Cl^-]$ = 0.5 M),商用铁粉单

表 3　商用铁粉与纳米级铁粉系统中,单位铁粉重量可去除六价铬重量的比较

阴离子浓度	类型	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	ClO_4^- (mg/L)
0	商用铁粉	0.040 1	0.040 1	0.040 1	0.040 1	0.040 1
	纳米级铁粉	128	128	128	128	128
0.5M	商用铁粉	1.25	0.158	0.00	0.00	0.00
	纳米级铁粉	155	139			150

表 4　商用铁粉与纳米级铁粉系统中单位铁粉面积可去除六价铬重量的比较

阴离子浓度	类型	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	ClO_4^- (mg/L)
0	商用铁粉	0.089 6	0.089 6	0.089 6	0.089 6	0.089 6
	纳米级铁粉	2.13	2.12	2.12	2.12	2.12
0.5M	商用铁粉	2.79	0.353	0	0	0
	纳米级铁粉	2.58	2.312			2.49

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

位铁粉面积可去除六价铬重量反而比纳米级铁粉高,而在其它系统中,商用铁粉单位铁粉面积可去除六价铬的重量均远小于纳米级铁粉. 这个结果表示在 $[Cl^-]=0.5$ M 时,由于反应非常剧烈,商用铁粉系统单位面积的反应深度大于纳米级铁粉,但在其它系统中则不是.

参 考 文 献

[1] Baes C F. The Hydrolysis of Cations [M]. John Wiley & Sons, New York, 1976.

[2] Schroeder D C and G F Lee. Potential transformations of Chromium in Natural Waters [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1976,4:355 - 365

[3] Barlett R L, Kimble J M. Behavior of Chromium in Soil:I. Trivalent form [J]. J Env Qual,1976,5:379 - 387.

[4] Barlett R J, James B R. Behavior of Chromium in Soil:III. Oxidation [J]. J Env Qual,1979, 8:31 - 35.

[5] Nakayama E, Kuwamoto T, Tsurubo S, et al. Chemical Speciation of Chromium in Seawater, Part 2: Effects of Manganese Oxides and Reducible Organic Materials on the Redox Processes of Chromium [J]. Anal. Chim Acta, 1981, 130: 401 - 404.

[6] Stollenwerk K G, Grove D B. Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation [J]. J Env Qual, 1985, 14: 396 - 399.

[7] Blowes D W, Ptacek C J, Jambor J L. In-situ Rremediation of Cr(VI) - Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies [J]. Env Sci Tech,1997, 31: 3348 - 3357.

[8] Pratt A R, Blowes D W, Ptackek C J. Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 2492 - 2498.

[9] Cantrell K J, Kaplan D I, Wietsma T W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater [J]. J Hazardous Materials,1995, 42: 201 - 212.

[10] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 2564 - 2569.

[11] Sweeny K H. The reductive treatment of industrial wastewater: I. Process description [J]. American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, 1981: 67 - 71

[12] Siantar D P, Schreier C G, Chou C S, et al. Treatment of 1,2 - dibromo - 3 - chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysis [J]. Water Res, 1996, 30:2315 - 2322.

[13] Farrell J N, Li T. Electrochemmical and column investigation of iron-mediated reductive dechlorination of trichloroethylene and perchloroethylene [J]. Env Sci Technol, 2000, 34: 2549 - 2556.

[14] Melitas N, Farrell J. Understanding Chromate Reaction Kinetics with Corroding Iron Media using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Env Sci Technol, 2002, 36: 5476 - 5482.

[15] Wang C B, Zang W X. Synthesizing Nanoscale Iron Partical for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs [J]. Env Sci Technol, 1997, 31: 2154 - 2156.

[16] Mishra D, Farrell J. Understanding Nitrate Reactions with Zerovalent Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectro-scopy [J]. Env Sci Technol, 2005, 39: 645 - 650.

[17] Yang G C, Lee H L. Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways [J]. Water Res, 2005, 39: 884 - 894.

[18] Na C, Cannon F C, Hagerup B. Perchlorate Removal via Iron-preloaded GAC and Borohydride Regeneration [J]. J Amer Water Work Assn, 2002, 94: 90 - 102.

(下转第 59 页)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

药,2005,16(4):311.

HPLC Determination of Paeoniflorin in Heweipinggan Pill

Hao Rui Wang　Ying-feng*　Zhang Ying

(Analysis and Testing Center,Capital Normal University,Beijing　100048)

Abstract

This article established a method for determination of paeoniflorin in HeweiPinggan pills. HPLC determination of paeoniflorin in Heweipinggan pills. Eclipse XDB-C18 (4.6 mm × 150 mm,5 μm) column was adopted. The mobile phase consisted of acetonitrile-water(11∶89) at the flow rate of 1.0 mL·min^{-1}; The detecting wavelength was 232 nm,and the conlumn temperature was 30 ℃. Paeoniflorin was well separated;The linearity was obtained within the range of 0.12 ~ 0.60 μg(r = 0.999 9),The average recovery (n = 6) was 99.12%. The method is simple, accurate and reproducible, and can be used for determination of paeoniflorin in HeweiPinggan pills.

Key words: Heweipinggan pills, paeoniflorin, HPLC.

(上接第 56 页)

Cr (VI) Reaction Technology of electrochemical Zero Valent Metal Removal

Qin Xu

(Longnan Teachers College, Chengxian Gansu　742500)

Abstract

Chromium is a common pollutant in groundwater in industrial region because it is a raw material which is often used by many industries. The potential for using zero valent iron to treat chromium pollution in situ has been concerned in recent years. The surface area and the passivity of the passive film on the iron surface are very important factors for chromium removal by zero valent iron. The surface area for nanolized iron is much larger and the passive film for nanolized iron is much thinner than that for commercial powder iron. Therefore, the chromium removal rate in nanolized iron system should be much higher than that in commercial powder iron system. The efficiencies of chromium removal in nanolized iron and commercial powder iron (J. T. Baker) systems were compared in this work. The results show that the existence of chloride and sulfate ions can increase the rate of chromium removal by zero valent iron in commercial powder iron system. Otherwise existence of the phosphate, perchloride and nitrate ions can reduce the rate of chromium removal by zero valent iron in commercial powder iron system.

Key words: chromium, commercial powder iron, nanolized iron.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net