

# 蔗糖改性纳米铁对六价铬污染的模拟修复

崔健<sup>1,2</sup>, 王恩德<sup>1</sup>, 周睿<sup>3</sup>, 王长琪<sup>2</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032;  
3. 吉林大学 地下水资源与环境教育部重点实验室, 吉林 长春 130021)

**摘 要:** 在二维模拟装置中进行改性纳米铁原位修复模拟, 观察是否形成原位反应带, 并研究反应带对六价铬高浓度污染的修复效能。模拟实验结果表明: 在六价铬污染晕中注入大量的蔗糖改性纳米铁浆液, 可以形成有效的反应带。反应带对于高浓度六价铬的修复效能在最初的 30 min 内最好, 六价铬去除效率达到 91%; 在 4 h 以后至反应的第 187 h, 去除率稳定保持在 60%, 且形成了较大面积的有效修复区域。反应带中六价铬还原后的产物为三价铬, 且生成的三价铬可能在中性或偏碱性环境中自然形成沉淀。

**关 键 词:** 污染修复; 纳米零价铁; 原位反应带; 六价铬去除; 模拟修复

中图分类号: X 523 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2020)02-0265-05

## Simulated Remediation for Cr(VI) Pollution with Sucrose-Modified Nanoscale Zero Valent Iron

CUI Jian<sup>1,2</sup>, WANG En-de<sup>1</sup>, ZHOU Rui<sup>3</sup>, WANG Chang-qi<sup>2</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Shenyang Center of Geological Survey, China Geological Survey, Shenyang 110032, China; 3. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment (Ministry of Education), Jilin University, Changchun 130021, China. Corresponding author: WANG En-de, E-mail: wnd@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** In order to observe whether an in-situ reactive zone is formed and study the remediation efficiency for high concentration of Cr(VI) pollution, the in-situ reactive zone of modified nanoscale zero valent iron was created in a two-dimensional simulation trough. The results of simulated experiments showed that a large amount of sucrose-modified nano-iron slurry is injected to form an effective reaction zone in the Cr(VI) pollution halo. The recovery efficiency of the reaction zone for high concentration of Cr(VI) is the best in the first 30 minutes, and the Cr(VI) removing efficiency is 91%. The removal rate remains at 60% stably after 4 hours to 187 hours of the reaction, with a large area of effective repair area formed. The Cr(VI) in the reaction zone is reduced by Cr(III), and the formed Cr(III) may naturally form a precipitate in a neutral or alkaline environment.

**Key words:** pollution remediation; nanoscale zero valent iron; in-situ reactive zone; Cr(VI) removing; simulated remediation

在水溶液中, 铬主要以 Cr(VI) 和 Cr(III) 形式存在; 六价铬具有致癌性、毒性和高流动性, 它对活细胞的毒性是三价铬的 500 ~ 1 000 倍<sup>[1]</sup>。由于六价铬严重威胁人类健康, 因此地下水六价铬污染已经受到越来越多的关注<sup>[2-7]</sup>。有多种技术用于从水中去除六价铬, 传统的处理技术主要是

将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 然后在高 pH 条件下使其沉淀<sup>[8]</sup>。其他从水中去除六价铬的方法包括离子交换、电化学技术<sup>[9]</sup>、生物修复<sup>[10-11]</sup>、膜技术和吸附<sup>[12-13]</sup>等。在这些技术中, 将改性的纳米零价铁(nanoscale zero valent iron, NZVI)作为反应带的反应试剂注入地下环境, 可以减少纳米铁

的团聚,有效发挥其较小的颗粒尺寸、较大的比表面积、较高的化学活性<sup>[14-17]</sup>和较好的可注入含水层的特性,极大地提高污染物的降解效率.因此,本研究以天然砂作为实验介质,通过二维模拟实验构建蔗糖改性纳米零价铁(SM-NZVI)原位反应带,研究在地下水高浓度六价铬污染区域中其原位修复的效能,以期纳米铁反应带在实际地下水污染修复中的应用提供理论参考.

## 1 实验概述

### 1.1 实验材料

蔗糖改性纳米铁浆液利用液相化学还原法进行制备,质量浓度 10 g/L,共 10 L.重铬酸钾溶液 50 mg/L.实验用天然砂购自某建材厂,将砂粒阴干后进行筛分,选择粒径范围为 1~2 mm 的粗砂作为实验介质.取样瓶数个,水系滤膜若干.

### 1.2 实验装置

实验在二维有机玻璃槽中进行,该模拟槽长 130 cm,宽 30 cm,高 60 cm;有 10 列取样口,每列又有 6 排取样口,即共有 60 个取样口.填砂子时,将砂子装到最上面一排取样口的下方,即空出一排取样口.在第 2 排取样口(从上往下数)安装测压管,以便于观察水位变化.在剩下的取样口装上取样器.将 5 根注入井并排安装在模拟槽中央(位于第 5 列和第 6 列之间).实验装置如图 1 所示.

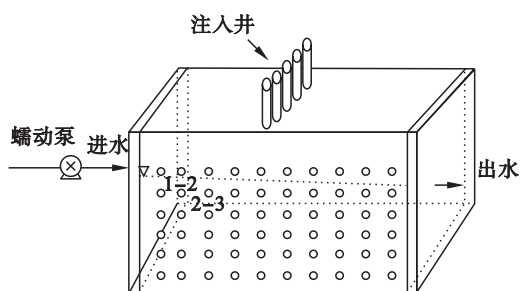


图 1 模拟槽示意图

Fig. 1 Schematic of the stimulated trough

### 1.3 实验方法

将模拟槽填满砂子后进行饱水.调节地下水流速,使其在 10 cm/d 左右.然后通入重铬酸钾溶液作为污染液,待六价铬污染液污染了整个模拟槽后,停止泵入污染物.再将制备的 10 L 蔗糖改性纳米铁浆液(质量浓度 10 g/L)一次性注入井内,然后定期取样,测定六价铬和总铬含量.

在不同时间从模拟槽侧边取样孔进行 4 次取样,时间分别为注入后 30 min,注入后 4 h,注入后

20 h,注入后 90 h,注入后 187 h.取样口选取 1-4,1-5,1-6,1-7,1-9,2-4,2-5,2-6,2-7,2-9,3-4,3-5,3-6,3-7,3-9,4-4,4-5,4-6,4-7,4-9(编号  $i-j$ ,  $i$  表示第  $i$  排取样口,  $i=1, \dots, 6$ , 顺序为从上到下;  $j$  表示第  $j$  列取样口,  $j=1, \dots, 10$ , 顺序为从左至右).

六价铬测定采用二苯碳酰二肼分光光度法,总铬测定采用原子吸收法.

## 2 实验结果与讨论

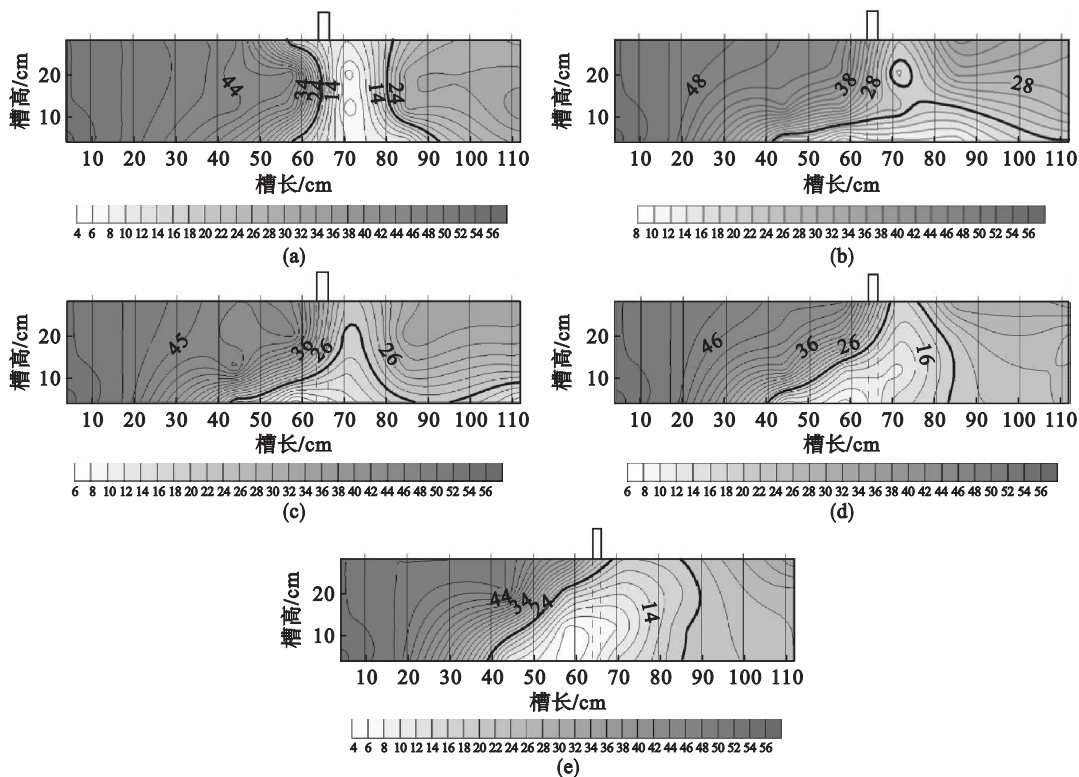
### 2.1 反应带去除六价铬的效果

图 2 是用 surfer 软件绘制的所测六价铬质量浓度等值线图,加粗的等值线值为 20 mg/L,此时的六价铬去除率为 60%.

根据图 2 可以计算得到,相比于其他的几个时间点,在注入 SM-NZVI 浆液 30 min 后,六价铬的去除率最高,在取样口 2-6,3-6,六价铬的去除率分别达 90% 和 91%.这两个取样口均位于第 6 列,刚好位于注入井右侧(下游)的第一列,可见在紧邻注入井的下游会获得很好的六价铬去除率.

对比图 2b~图 2e 与图 2a 可以看到,随着时间的推移,六价铬质量浓度略有升高;在第 4 h 时,取样口 2-6,3-6 的六价铬去除率从 90% 和 91% 分别下降为 66% 和 54%.可能的原因有两点:一方面,其他位置的高质量浓度六价铬扩散到低质量浓度区;另一方面,此时由于纳米铁经过之前的反应,表面有部分氧化,而且因为反应形成的三价铬和三价铁在零价铁表面形成铬铁共沉淀物,形成钝化层,阻碍其继续反应,使得六价铬的浓度降低速率略有减缓,尤其是在六价铬质量浓度较低(即六价铬被去除得较多)的取样口,如 4-5 和 4-6,六价铬的去除率在 4 天里只增加了 3% 左右.

从注入 SM-NZVI 浆液后第 4 h 开始,六价铬质量浓度不断降低,反应带范围在水平方向不断扩展,见图 2b~图 2e.由于 SM-NZVI 浆液的注入量很大,有很大一部分浆液很快沉淀到模拟槽底部,所以在垂直方向上一开始就形成了一条清晰的反应带.能很清楚地看到,垂直方向上,模拟槽底部低质量浓度的六价铬不断形成,反应带范围也在垂直方向上从下往上逐渐扩展.原因可能是由于大量的纳米铁沉淀到底部,在底部还原六价铬形成的,并且形成的反应带还在不断地还原六价铬,才会有反应带的扩展.



加粗的等值线值为六价铬质量浓度 20 mg/L, 此时的去除率为 60%。

图 2 不同时间点 Cr(VI) 污染晕变化图 ( $\rho_{\text{Cr(VI)}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 2 Change curves of Cr(VI) pollution halo at different time points ( $\rho_{\text{Cr(VI)}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

(a)—30 min; (b)—4 h; (c)—20 h; (d)—90 h; (e)—187 h.

从图 2a ~ 图 2e 能清楚地看见, 注入井右侧 (下游) 形成了有效的反应带, 并且随着时间推移, 反应带在不断向下游扩展。同时可以看见, 图 2a ~ 图 2c 的反应带主要在注入井右侧, 而从图 2d 开始, 在注入井左侧 (上游), 尤其左侧底部, 形成了清晰的反应带。这可能是由于在一次性注入大量浆液时, 为防止浆液溢出, 需要慢慢注入, 以便让纳米铁分散进入地下水中。由于没有泵水, 整个区域的地下水几乎静止不动, 没有地下水的流动, 就不能带着纳米铁浆液往下游迁移, 再加上浆液的注入量很大, 导致浆液堆积在注入井上游, 并且形成清晰的反应带。

从图 2e 可以看到, 在注入 SM-NZVI 浆液 187 h 后, 注入井周围半径 30 cm 范围内形成了反应带, 在注入井左侧的反应带主要是在井的底部。去除率达到 60% 的区域扩展至注入井半径 25 cm 的范围。

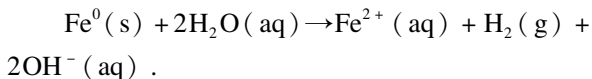
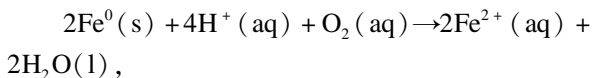
## 2.2 反应带三价铬产物分析

图 3 是反应带产物三价铬的生成图。可以看出, 在 30 min, 4 h, 20 h 时间点, 六价铬的去除 (见图 2a ~ 图 2c) 与三价铬的生成 (见图 3a ~ 图 3c) 一一对应。在 90 h 和 187 h 时间点, 由图 3d 和图 3e 可见, 注入井上游顶部有三价铬生成, 其他区

域三价铬生成量较少; 而在对应时间点, 注入井下游及上游底部六价铬质量浓度较低 (见图 2d、图 2e), 即此时三价铬的生成与六价铬的去除不能对应。如果能检测出三价铬, 说明地下水环境呈酸性, 没有形成三价铬沉淀; 若没有检测出三价铬, 而六价铬质量浓度又明显地降低, 说明地下水环境呈碱性, 形成了三价铬沉淀。

由于实验进行到此时已经停止泵水, 为了避免取样过多致使最后没有水样可取, 以及避免扰乱地下水流场, 每次仅取样 5 mL。由于取样量少, 不能测试 pH 和 Eh, 所以不知道每个取样口的 pH, 但通过测试数据可推测如下:

1) 在 90 h 和 187 h 时, 注入井上游顶部呈酸性, 三价铬没有沉淀, 因此能被检测出来; 其他区域环境呈碱性或中性, 部分三价铬沉淀因而不能被检测出来。形成模拟槽中 pH 上低下高的分布, 原因可能是在模拟槽底部有大量纳米铁, 除了与六价铬进行反应, 仍有纳米铁和水及溶解氧反应, 生成了  $\text{OH}^-$ , 反应方程式为



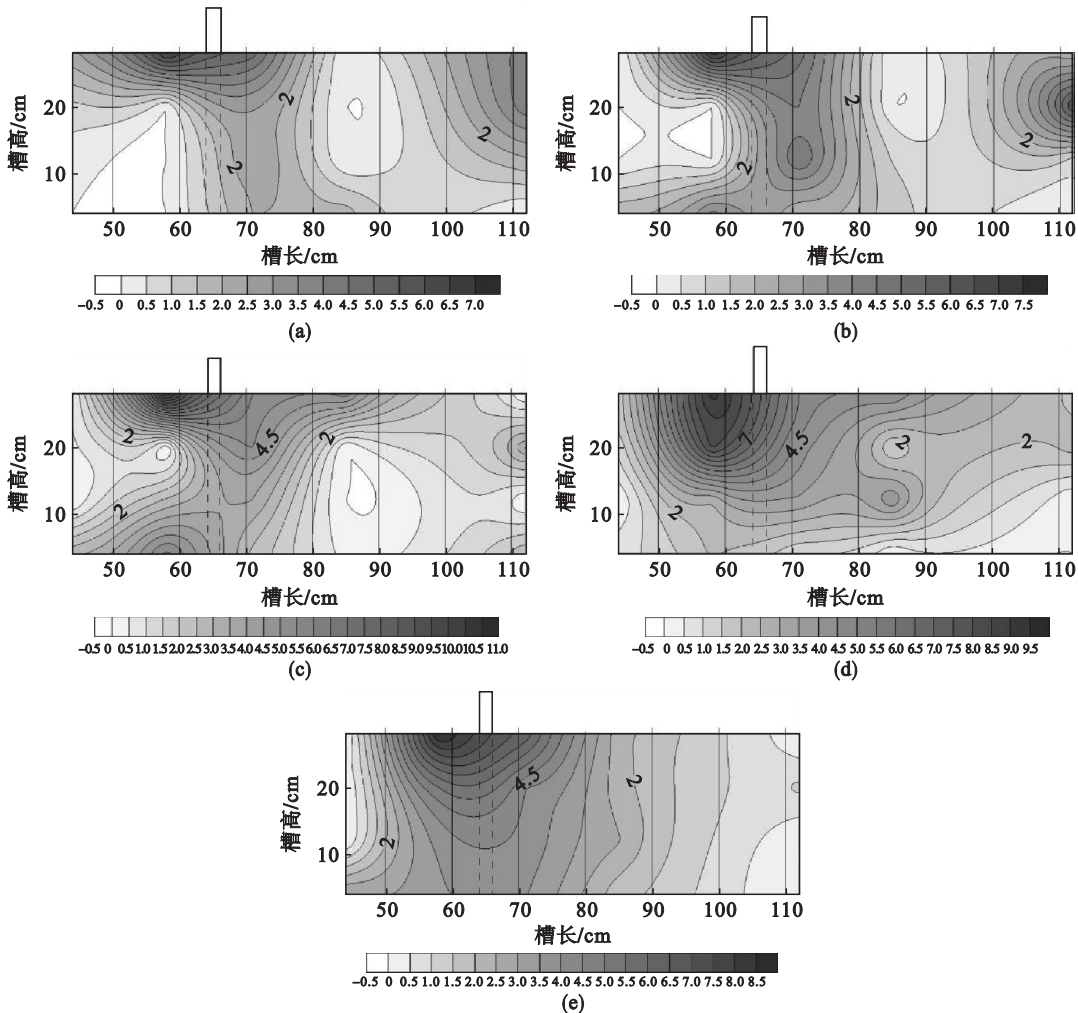
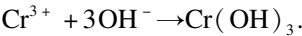
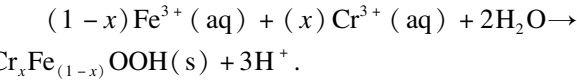
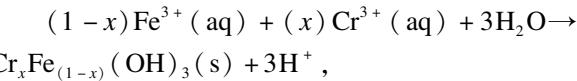


图 3 不同时间点 Cr(Ⅲ) 污染晕变化图 ( $\rho_{Cr(Ⅲ)}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
Fig. 3 Change curves of Cr(Ⅲ) pollution halo at different time points( $\rho_{Cr(Ⅲ)}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
(a)—30 min; (b)—4 h; (c)—20 h; (d)—90 h; (e)—187 h.

在模拟槽底部,纳米铁量比较大,在与六价铬反应后,仍有余量与水及溶解氧反应,消耗氢离子,产生氢氧根;而生成的三价铬溶解度很低,为  $6.3 \times 10^{-31}$ , 容易形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀,从水体中分离出来:



2) 在六价铬质量浓度低的区域,六价铬与纳米铁反应生成的三价铬和三价铁形成铬铁共沉淀物,同时产生  $\text{H}^{+}$ ,使该区域环境呈酸性.虽然铬铁共沉淀物在水中沉积了一部分,但是仍有三价铬没有形成沉淀而随水流出,因而出现了顶部三价铬检出量大的情形.



3 结 论

1) 在含水层六价铬污染晕中,注入大量 SM -

NZVI 浆液,可以形成有效的反应带,且在反应的最初 30 min 六价铬去除效率最高,部分取样口六价铬去除效率达到 91%;反应 187 h 后,去除率达 60% 的区域扩展至注入井半径 25 cm 的范围.

2) 反应带中的六价铬还原后产物为三价铬,且生成的三价铬可能在中性或偏碱性环境中自然形成沉淀,易于清除.

参考文献:

[ 1 ] Costa M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water[ J ]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003, 188(1): 1-5.  
[ 2 ] Oze C, Bird D K, Fendorf S. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater[ J ]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(16): 6544-6549.  
[ 3 ] Robles-Camacho J, Armienta M A. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico[ J ]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 68(3): 167-181.