

堆肥-零价铁混合 PRB 处理铬污染地下水*

李雅¹ 张增强² 邵淼¹

(1. 西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 分别用堆肥、零价铁、堆肥-零价铁作为反应介质,对 PRB 处理铬污染地下水的可行性和有效性进行了研究。结果表明:以堆肥-零价铁作为反应介质的反应柱去除 Cr(VI)的效果比单独以堆肥或铁粉为介质的反应柱好;增加铁粉或堆肥的用量均有利于 Cr(VI)的去除;堆肥时间对 Cr(VI)的去除效果影响不大;出水总铁含量符合《生活饮用水卫生标准》要求。

关键词: 堆肥 零价铁 可渗透反应墙 铬污染 地下水

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2010)09-0095-04

Treatment of Cr-polluted Groundwater Using a Mixed ZVI – Compost PRB

Li Ya¹ Zhang Zengqiang² Shao Miao¹

(1. College of Resource and Environment , Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. College of Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

With compost, ZVI, and ZVI – compost as reaction media respectively, the feasibility and effectiveness of Cr-polluted groundwater by PRB were studied. The results showed that the reactor packed with ZVI – compost had a better performance than that with compost or ZVI alone; increasing the amount of compost ZVI could increase the removal effects; moreover the removal effects were little influenced by the time of composting; totle iron of effluent meet the requirement of standards for drinking water quality.

Key words Compost, Zero-valent iron (ZVI), Permeable reactive barrier (PRB), Cr-polluted, Groundwater

引言

堆肥处理使固体废弃物无害化、资源化。腐熟的堆肥被用来改善土质、提高土壤肥力。随着堆肥技术的发展,腐熟的堆肥产生了新的用途,如修复受污染的土壤、防治作物病虫害、处理污染的地表水、降解挥发性有机化合物、处理恶臭等^[1~2]。

以零价铁作填料的 PRB (permeable reactive barrier)原位被动修复技术,可以通过氧化还原、沉淀和吸附作用去除污染物。已有研究^[3~4]表明,零价铁不仅能还原含氧酸根离子,还能稳定重金属

(如 As、Cr(VI)等)以及一些生物难降解的有机氯化物、硝基苯类和芳香族化合物。而且零价铁腐蚀过程中产生的氢气,是氢自养化细菌的能量来源,可以促进氢自养化细菌的繁殖,从而加快污染物的降解^[5~6]。

国外已有报道^[7],将混合后的堆肥-零价铁作为 PRB 的填料,利用堆肥中微生物对重金属的钝化作用和零价铁的还原作用,处理重金属污染的地下水,取得了良好的效果,国内尚未见报道。本文以堆肥-零价铁为填料,研究 PRB 处理铬污染地下水的可行性。

收稿日期: 2010-02-01 修回日期: 2010-04-13

* 陕西省自然科学基金资助项目(2005C105)

作者简介: 李雅, 博士生, 主要从事环境污染修复研究, E-mail: liyafuzhou@yahoo.com

通讯作者: 张增强, 教授, 博士生导师, 主要从事环境污染修复研究, E-mail: zhangzq58@126.com

1 材料与方法

1.1 实验材料

还原铁粉(Fe^0)形状不规则(图1),粒径大约 $50\text{ }\mu\text{m}$,密度 2.62 g/cm^3 ;重铬酸钾:优级纯,配成 100 mg/L 标准储备液,实验所需质量浓度的铬液现用现配。实验所用堆肥由秸秆经好氧堆肥处理至腐熟,风干、粉碎后过 1 mm 筛。所用试剂未特殊说明皆为分析纯,实验用水为去离子水。

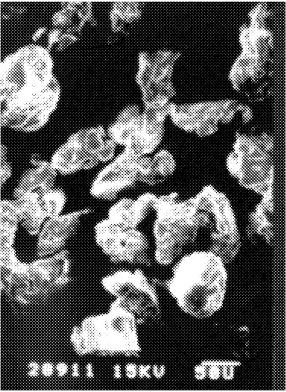


图1 铁粉扫描电镜照片
Fig.1 SEM micrograph of iron power

1.2 仪器与分析方法

铁粉粒径用扫描电子显微镜(日立S-450)分析;溶液pH值、电位值 E_h 用pHS-3C型精密pH计(上海雷磁精密科学仪器有限公司)测定;电导率用DDS-307型电导率仪(上海雷磁精密科学仪器有限公司)测定。

六价格的测定^[8]:二苯碳酰二肼分光光度法,UV1102型紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司)。

总铬的测定^[8]:高锰酸钾氧化二苯碳酰二肼分光光度法,UV1102型紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司)。

可溶性总铁的测定^[8]:火焰原子吸收法,Z-5000型原子吸收分光光度计(日立)。

1.3 实验方法

实验所用装置为高度 400 mm 、内径 52 mm 的PVC反应柱(图2),共10根。底部密封后用一根短玻璃细管引出作出水口。I为粗砂,粒径小于 2 mm ,厚度 60 mm ,主要起过滤、缓冲和保护的作用;II为细砂,粒径小于 1 mm ,厚度 80 mm ,此部分为模拟含水层;III为反应部分,具体的填充介质,见表1。



图2 反应柱示意图
Fig.2 Schematic diagram of packed column

反应柱运行 42 d ,每隔 1 d 进样1次,进样后关闭出水口使其反应 0.5 d ,然后开启出水口使反应液外流 0.5 d ,最后测定流出液的体积、pH值、电导率、六价格、总铬和可溶性铁的质量浓度。进水铬质量浓度

为 20 mg/L ,pH值为 $5.0\sim 5.5$ 。

表1 反应柱介质填充情况

Tab.1 Media configuration of reactors

反应柱编号	介质	质量比
柱1	细砂、还原铁粉	5:1
柱2	细砂、堆肥(42 d)	5:1
柱3	细砂、还原铁粉、堆肥(42 d)	5:1:1
柱4	细砂、还原铁粉、堆肥(42 d)	10:3:2
柱5	细砂、还原铁粉、堆肥(42 d)	10:1:2
柱6	细砂、还原铁粉、堆肥(42 d)	10:2:1
柱7	细砂、还原铁粉、堆肥(42 d)	10:2:3
柱8	细砂、还原铁粉、堆肥(35 d)	5:1:1
柱9	细砂、还原铁粉、堆肥(28 d)	5:1:1
对照柱(CK)	细砂	1

2 结果与讨论

柱1~柱3及对照柱的出水各项指标如图3~6所示。实验 42 d 中,检测到柱1~柱9出水中总Cr的质量浓度总是大于 Cr(Ⅵ) ,这可能是因为出水中存在可溶性的 Cr(Ⅲ) 。

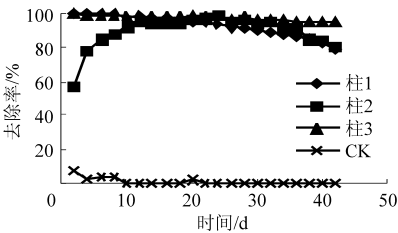


图3 出水六价格的去除率
Fig.3 Cr(Ⅵ) removal ratio in effluent

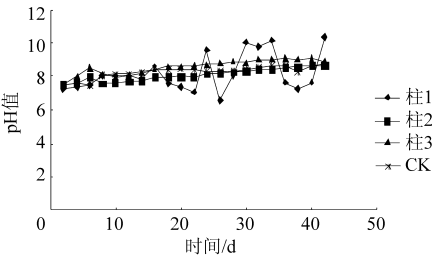


图4 出水pH值的变化
Fig.4 Effluent pH value

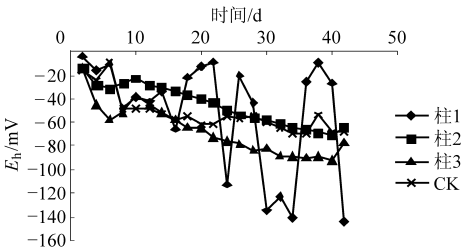


图5 出水 E_h 的变化
Fig.5 Effluent E_h

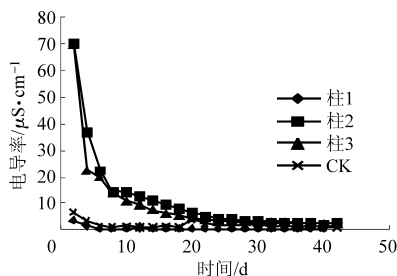
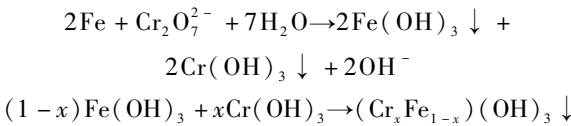


图 6 出水电导率的变化
Fig. 6 Effluent E_c

2.1 堆肥、零价铁单独对 Cr(VI) 的处理效果

由图 3 可以看出,对照柱 Cr(VI) 的去除率几乎为零,说明单纯的砂对 Cr(VI) 的去除作用很小。堆肥、零价铁单独作用均可以去除 Cr(VI),其中反应初期零价铁对 Cr(VI) 的去除效率更高,但反应后期 Cr(VI) 的去除率明显下降。对零价铁去除 Cr(VI) 的机理一般认为^[9-14]是发生了氧化还原反应和共沉淀作用,将毒性较大的 Cr(VI) 还原为毒性较小的 Cr(III),在水中形成难溶的氢氧化物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$,后者在 pH 值 7~10 之间溶解度最小^[15]。反应方程式为



2.2 堆肥-零价铁混合对 Cr(VI) 的处理效果

如图 3 所示:当反应介质为堆肥-零价铁的混合物时,反应柱对 Cr(VI) 的去除效果更稳定、长效,这可能是由以下原因引起的:①零价铁的腐蚀产物——氢气,是氢自养化细菌的能量来源,可以促进氢自养化细菌的繁殖,从而促进污染物的微生物降解。如 Son 等^[5]研究了利用铁腐蚀产生的氢气来促进高氯酸盐的微生物降解表明,加 2.0 g 的铁粉能在 8 d 内将 65 mg/L 的高氯酸完全降解,去除速率等同于 5% 的氢气与 173 mg/L 的醋酸盐的微生物降解效果。此外,Yu 等^[6]也认为零价铁腐蚀产生的氢气,可以促进微生物降解高氯酸。②堆肥熟料中含有大量的腐殖质^[7]。腐殖质具有很强的螯合作用,具有与金属离子形成稳定的螯合物的配基,能与重金属离子形成难溶性重金属盐。

因此,本研究中反应介质为堆肥-零价铁的混合物时,对 Cr(VI) 的去除效果最好。

如图 4~6 所示:各柱出水 pH 值在 6~10 之间波动; E_h 值均小于零,其中柱 1 变化幅度最大;各柱电导率均成下降趋势。

2.2.1 铁粉用量

本研究考察了以堆肥-零价铁的混合物作为反应介质时,铁粉用量对 Cr(VI) 去除率的影响,结果

如图 7 所示。反应介质质量比为 10:3:2 的柱 4 去除效果最好,质量比为 10:1:2 的柱 5 最差,说明增加铁粉用量有利于 Cr(VI) 的去除。

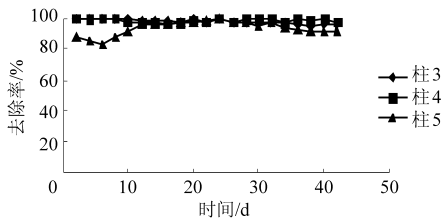


图 7 铁粉用量对 Cr(VI) 去除的影响
Fig. 7 Effect of the amount of Fe^0 on Cr(VI) removal

2.2.2 堆肥用量

由图 8 可看出反应介质质量比为 10:2:3 的柱 7 对 Cr(VI) 去除率最高,反应介质质量比为 10:2:1 的柱 6 最低,说明随堆肥用量的增加,Cr(VI) 的去除率增加。

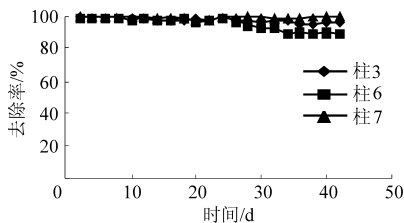


图 8 不同堆肥用量对 Cr(VI) 去除的影响
Fig. 8 Effect of the amount of compost on Cr(VI) removal

2.2.3 堆肥时间

本研究分别用 42 d、35 d 和 28 d 的堆肥与铁粉混合作为填料,考察了堆肥时间对 Cr(VI) 去除率的影响,结果如图 9。由图 9 可以看出使用 42 d 堆肥的柱 3 去除效果略高于使用 35 d 堆肥的柱 8 和使用 28 d 堆肥的柱 9,但 3 个反应柱对 Cr(VI) 的去除率差异不明显。这可能是因为 28 d 的堆肥已腐熟,其腐殖质含量与 42 d 的堆肥差异不大造成的。

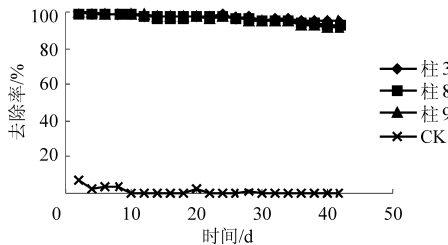


图 9 堆肥时间的影响
Fig. 9 Effect of time of composting

2.3 出水可溶性总铁含量

实验 42 d 中,检测到柱 1~柱 9 出水中,总铁质量浓度均小于 0.3 mg/L,符合《生活饮用水卫生标准》要求。

3 结束语

使用以堆肥-零价铁的混合物作为反应介质的

PRB,处理铬污染地下水是可行有效地,且去除效果更稳定、长效,Cr(VI)的去除率接近100%。当堆肥用量固定时,增加或减少铁粉用量,Cr(VI)的去除率随之上升或下降;当铁粉用量固定时,增加或减少

堆肥用量,Cr(VI)的去除率随之上升或下降;堆肥时间长短对Cr(VI)的去除效果影响不大;出水总铁含量符合《生活饮用水卫生标准》要求。

参 考 文 献

1 马艳,常志州,黄红英,等. 堆肥防治植物病害的研究[J]. 土壤肥料,2005(2):3~6.
Ma Yan, Chang Zhizhou, Huang Hongying, et al. Studies on plant disease control with compost[J]. Soils and Fertilizers, 2005(2):3~6. (in Chinese)

2 范建军,张华,谢震震. 堆肥在土壤生物修复和污染控制中的应用[J]. 环境卫生工程,2005,13(3):46~49.
Fan Jianjun, Zhang Hua, Xie Zhengzheng. Use of compost in bioremediation and pollution prevention[J]. Enviromental Sanitation Engineering,2005,13(3):46~49. (in Chinese)

3 Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Effect of humic acids on heavymetal removal by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems[J]. Water Research, 2005, 39(15):3 531~3 540.

4 Ebert M, Köber R, Parbs A, et al. Assessing degradation rates of chlorinated ethylenes in column experiments with commercial iron materials used in permeable reactive barriers[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(6):2 004~2 010.

5 Son A, Lee J, Chiu P C, et al. Microbial reduction of perchlorate with zero-valent iron[J]. Water Research, 2006, 40(10):2 027~2 032.

6 Yu X Y, Amrhein C, Deshusses M A, et al. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria in the presence of zero-valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(4):1 328~1 334.

7 Ludwig R D, Smyth D J A, Blowes D W, et al. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6):1 970~1 976.

8 中国环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

9 Chang L Y. Alternative chromium reduction and heavy metal precipitation methods for industrial wastewater [J]. Environmental Progress, 2003, 22(3):174~182.

10 Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(21):8 460~8 465.

11 Chang L Y. Chromate reduction in wastewater at different pH levels using thin iron wires—a laboratory study [J]. Environmental Progress, 2005, 24(3):305~316.

12 Blowes D W, Ptacek C J, Jambor J L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(9):3 348~3 357.

13 Powell R M, Puls R W, Hightower S K. Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(8):1 913~1 922.

14 Pratt A R, Blowes D W, Ptacek C J. Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(9):2 492~2 498.

15 David W B, Robert W G, Carol J P, et al. An in situ permeable reactive barrier for the the treatment for hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water: volumn 1. design and installation [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1999.