

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.016

铬污染土壤修复材料 FeS_2/Fe^0 及 外场强化修复技术研究

李琦¹, 杨卫春¹, 李书鹏², 甄胜利³

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 北京建工环境修复股份有限公司, 北京 100015;
3. 北京高能时代环境技术股份有限公司, 北京 100095)

摘要:以甘肃某铬化工场地污染土壤作为处理对象,通过黄铁矿高能球磨活化铁粉制备了铬还原修复材料 FeS_2/Fe^0 ,考察了该材料对铬污染土壤的还原修复效果,并探究了外场强化修复铬污染土壤的方法。结果表明, FeS_2/Fe^0 修复 Cr(VI) 含量为 448.1 mg/kg 的污染土壤,30 d 后去除率达到 99.1%,微波场可有效缩短修复周期,机械力—微波场联合作用可将总 Cr(VI) 含量为 4 995 mg/kg 的污染土壤修复降至 1.9 mg/kg。

关键词: FeS_2/Fe^0 材料;铬污染土壤;微波场;机械力场

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)12-0089-06

Remediation Material of FeS_2/Fe^0 and Field Enhanced Remediation Technology for Chromium Contaminated Soil

LI Qi¹, YANG Wei-chun¹, LI Shu-peng², ZHEN Sheng-li³

- (1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. BCEG Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100015, China;
3. Beijing GeoEnviron Engineering & Technology Inc., Beijing 100095, China)

Abstract: Taking contaminated soil of a chromium chemical site in Gansu as treatment object, chromium reduction remediation material of FeS_2/Fe^0 was prepared by high-energy ball milling of pyrite with iron powder. Effect of the material on reduction remediation of chromium-contaminated soil and method of field enhanced remediation of chromium contaminated soil were explored. The results show that removal rate of contaminated soil with Cr(VI) content of 448.1 mg/kg is 99.1% after 30 days by FeS_2/Fe^0 remediation. Microwave field can effectively shorten the remediation period, and the combined action of mechanical force and microwave field can reduce contaminated soil with total Cr(VI) content of 4 995 mg/kg to 1.9 mg/kg.

Key words: FeS_2/Fe^0 material; chromium contaminated soil; microwave field; mechanical force field

铬及其化合物是铬化工等行业产生的典型重金属污染物,被列为国家重点控制的五大重金属之一^[1]。

铬通常以 Cr(VI) 和 Cr(III) 两种价态存在, Cr(VI) 致癌致畸致突变,且毒性比 Cr(III) 高 100 倍左右^[2-4]。而

收稿日期:2020-11-24

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1802204)

作者简介:李琦(1996-),男,湖南常德人,硕士研究生;通信作者:杨卫春(1982-),女,湖南湘乡人,博士,教授

且与Cr(III)相比,Cr(VI)更易溶解和迁移,Cr(VI)不仅会导致土壤污染范围的扩大,还会由于流动性和溶解性而导致地表水和地下水的污染。因此将Cr(VI)还原成Cr(III)是解决铬污染的重要途径,被广泛应用于铬污染土壤修复^[5]。因此还原修复材料在铬污染场地修复中至关重要。而传统的修复材料如硫酸亚铁、铁粉等,存在修复效率不高、二次污染等问题。常见报道的一些高效合成材料,如纳米零价铁,价格昂贵,难以进行工程化应用^[6-7]。因此研究高效绿色低碳成本的铬还原修复材料十分必要。

现有的铬还原修复方法通常是将污染土壤与修复药剂搅拌混合反应,存在修复周期长、效率低的问题。外场(如微波场、机械化学)辅助方法的应用是一种很有前途的策略,可以大大缩短修复时间,提高修复效率^[8]。如微波场,具有穿透能力强,可实现表里同时加热的优势。目前已应用于废水处理^[8-10],但在重金属尤其是铬污染土壤修复中应用还鲜有报道。此外,机械化学法在机械力作用下,可使通常化学条件下不发生反应的物质发生变化,在持久性有机污染物(POPs)无害化处理方面有着显著的效果^[11-13]。利用机械化学方法破坏土壤颗粒中包裹六价铬的致密晶体结构,快速释放Cr(VI),并促进其与修复材料充分接触反应,可能是一种高效的铬污染土壤(特别是高含量铬污染土壤)修复方法。

本文以甘肃某铬化工场地污染土壤作为处理对象,通过黄铁矿高能球磨活化铁粉制备了铬还原修复材料FeS₂/Fe⁰,考察了该材料对铬污染土壤的还原修复效果以及Cr(VI)还原的动力学,并探究了微波场、机械化学修复铬污染土壤的方法。

1 材料与方 法

1.1 试验原料

两种待试土样(土样1、土样2)均来自甘肃某铬化工污染场地,其基本性质见表1。修复材料的原料为黄铁矿(FeS₂)和还原性铁粉,黄铁矿购自铜陵有色金属集团股份有限公司,纯度大于98%,还原性铁粉以及试验中用到其它试剂均为分析纯化学试剂。

表1 待试土样的基本性质

Table 1 Properties of soil samples

待试土壤	总Cr(VI)/ (mg·kg ⁻¹)	水溶性Cr(VI)/ (mg·kg ⁻¹)	总Cr/ (mg·kg ⁻¹)	pH
土样1	448.1	439.6	966.14	9.12
土样2	4 995	3 317.3	11 282.4	10.91

1.2 FeS₂/Fe⁰材料制备

将FeS₂含量达到98%以上的黄铁矿和还原性铁粉按摩尔比9:1充分混合,按球料比20:1加入磨球,转速为400 r/min,高能球磨4 h后取出,过100目筛即得。

1.3 试验方法

1.3.1 常规修复试验

分别称取20 g土样置于锥形瓶中,加入1 g FeS₂/Fe⁰修复材料,按照土水质量比2:1加入纯水,搅拌至均匀。分别在反应时间为2、5、7、14、30 d取样,然后自然风干,土壤中六价铬的含量采用碱式消解法(EPA METHOD 3060A)提取,采用二苯碳酰二肼分光光度测定六价铬含量。

1.3.2 微波场修复试验

称取20 g土样1和土样2分别置于锥形瓶中,加入1 g FeS₂/Fe⁰修复材料,按照土水质量比1:1加入纯水,搅拌至均匀,对混合物施加微波处理,微波功率为0.35 kW,处理时间为10 min,处理结束后冷却至室温,然后分析土壤中六价铬含量。

1.3.3 机械力—微波场联合修复试验

称取20 g土样2置于500 mL玛瑙球磨罐中,加入2 g FeS₂/Fe⁰材料,再加入3 g柠檬酸和15 mL纯水,总物料与磨球质量比为1:6,搅拌均匀后将玛瑙球磨罐放入全方位行星式球磨机,进行机械化学还原反应,球磨转速为400 r/min,球磨5 h后取出反应产物,继续向反应产物中添加20 mL纯水,微波功率选用0.35 kW时,微波处理10 min后,对土壤中六价铬含量进行分析。

1.3.4 修复动力学试验

将0.25 g的FeS₂/Fe⁰加入5 g土样1和25 mL稀醋酸溶液在锥形瓶中反应不同时间(0~120 min)。在不同时间点收集样品,并通过0.45 μm的滤膜过滤。使用二苯碳酰二肼分光光度法测量Cr(VI)含量。使用公式(1)计算FeS₂/Fe⁰还原Cr(VI)的效率:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,R是FeS₂/Fe⁰还原Cr(VI)的效率;C₀是土壤渗滤液中Cr(VI)的初始含量;C_t是t min后土壤渗滤液中Cr(VI)的含量。

1.4 表征方法

采用扫描电子显微镜(FE-SEM,Zeiss Sigma HD)观察FeS₂/Fe⁰样品的形貌。采用X射线衍射仪(XRD)对样品的物相组成进行测试分析。得到的XRD谱用jade 6进行物相检索,以确定样品中物相组成。

2 结果与分析

2.1 FeS_2/Fe^0 材料表征

图1为制备的 FeS_2/Fe^0 修复材料的SEM形貌和XRD谱,可以看出, FeS_2/Fe^0 修复材料为

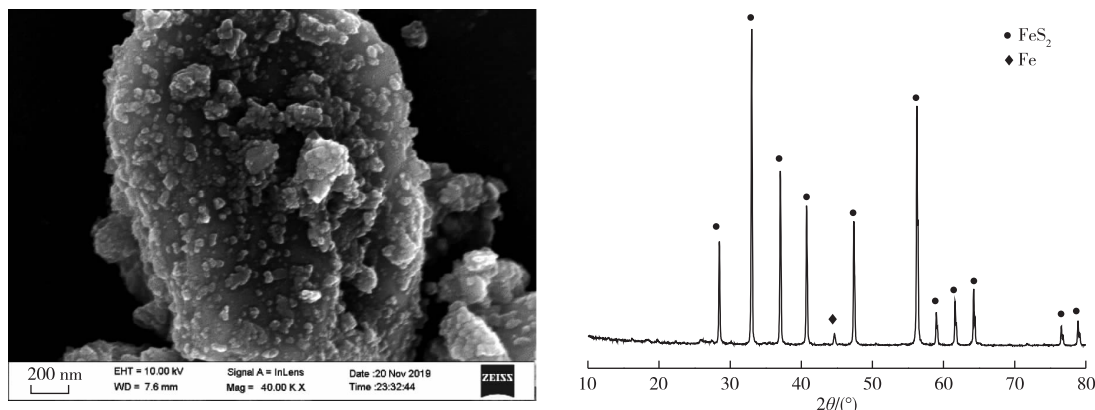


图1 FeS_2/Fe^0 修复材料的SEM形貌(a)和XRD谱(b)

Fig. 1 SEM pattern (a) and XRD pattern (b) of FeS_2/Fe^0

2.2 FeS_2/Fe^0 对铬污染土壤的修复

由图2a可以看出, FeS_2/Fe^0 对总Cr(VI)含量为448.1 mg/kg的土样1修复效果很好,5 d时土壤中Cr(VI)的去除率已达到90%,30 d时土壤中Cr(VI)含量降至4.03 mg/kg,Cr(VI)去除率高达

微米级,表面黏附了很多纳米级的细小微粒,XRD谱显示球磨后并没有新的晶相物质生成,因此推测材料表面黏附的细小颗粒为生成的无定型的铁硫化合物,这大大加强了材料的反应活性。

99.1%。 FeS_2/Fe^0 对高含量铬污染土(土样2,总Cr(VI)含量4 995 mg/kg)的修复效果如图2b所示,5 d时土壤中Cr(VI)的去除率达到了62.1%,30 d后土壤中Cr(VI)的去除率达到80%。上述结果表明, FeS_2/Fe^0 对铬污染土壤具有良好的修复效果。

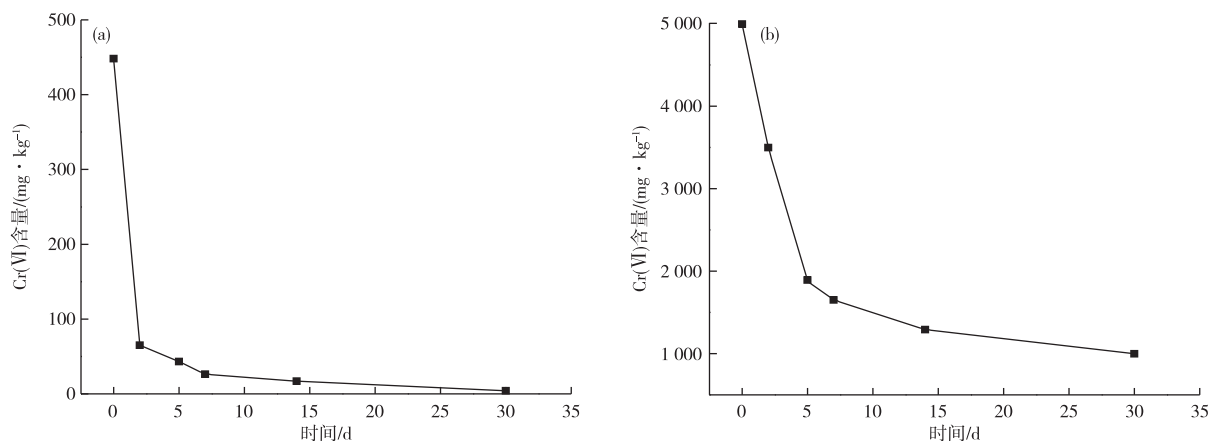


图2 FeS_2/Fe^0 材料对铬污染土样1(a)和土样2(b)的修复效果

Fig. 2 Effects of FeS_2/Fe^0 on remediation efficiency of Cr(VI)-contaminated soil sample 1 (a) and sample 2 (b)

2.3 FeS_2/Fe^0 修复Cr(VI)污染土壤动力学

研究了 FeS_2/Fe^0 修复土样1的反应动力学。

采用Langmuir-HinShelwood一级动力学模型(公式2)对反应动力学数据进行拟合。

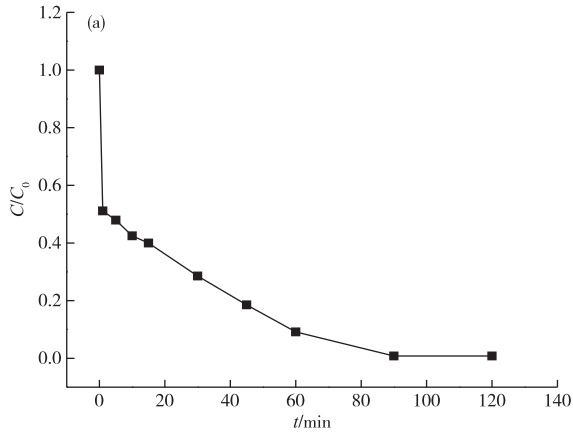
$$v = -dC/dt = KbC/(1+bC) \quad (2)$$

式中, K 为固体表面反应速率常数; b 为吸附常数。

当反应底物含量很低时, $bC \ll 1$, 式(2)可以简化为:

$$v = -dC/dt = KbC = k_{obs}C \quad (3)$$

在式(3)中, $k_{obs} = Kb$, 此时, 该反应可简化为拟一级反应, 积分:



$$\ln(C_t/C_0) = -k_{obs}t + c \quad (4)$$

式中, C_t 为土壤中 Cr(VI) 在 t min 的含量; C_0 为土壤中的初始 Cr(VI) 含量; c 为常量, k_{obs} 为表观速率常数 (min^{-1}), 由 $\ln(C_t/C_0)$ 与 t 之间的直线斜率计算得出。

FeS_2/Fe^0 材料修复土样 1 的动力学研究及拟合结果见图 3。

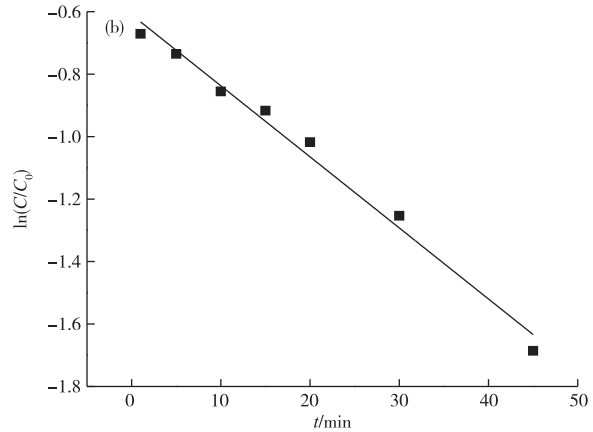
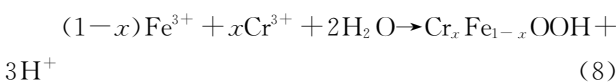
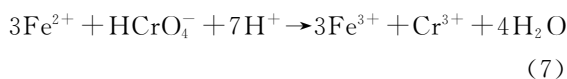
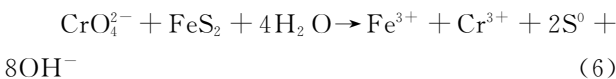
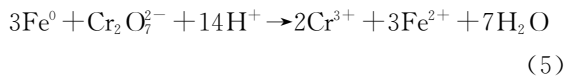


图 3 FeS_2/Fe^0 材料修复土样 1 的动力学

Fig. 3 Kinetics of Cr(VI) remediation in soil by FeS_2/Fe^0

从图 3 可以看出, 还原过程符合一级反应动力学规律, 其中 $k_{obs} = 22.75 \text{ min}^{-1}$, 半衰期为 30.47 min。Cr(VI) 的去除率随着反应时间的增加而逐渐升高, 60 min 内 Cr(VI) 去除率可达 90% 以上, 这表明土壤渗滤液环境对土壤修复效果有显著的影响, 酸性条件下有利于还原反应的发生, 反应生成的 Fe^{2+} 进一步还原了 Cr(VI)。另一方面, 有效地抑制了铁氧化物在材料表面的沉积, 暴露了 FeS_2/Fe^0 表面的活性位点, 促进 Cr(VI) 的持续还原。反应式 5~8 表示 Cr(VI) 被 FeS_2/Fe^0 还原的反应以及 Cr(VI) 被反应产生的 Fe^{2+} 进一步还原:



2.4 外场强化铬污染土壤修复

考虑到铬污染土还原修复反应所需时间长(30 d), 且对高含量铬污染土修复不彻底, 我们探索了外场

强化铬污染土壤修复方法。

由于 FeS_2/Fe^0 具有强磁性、微波辐照下吸波能力强的特点, 因此考察了微波场作用下 FeS_2/Fe^0 对铬污染土壤的修复效果。从图 4 可看出, 微波 10 min 后, 土样 1 中 Cr(VI) 的含量降至 2 mg/kg, 去除率达到 99% 以上, 而 FeS_2/Fe^0 常规修复需要 30 d。对于土样 2, 微波 10 min 后, Cr(VI) 去除率也可达到 45.8%, 表明微波场可以显著增强 FeS_2/Fe^0 修复反应速率。

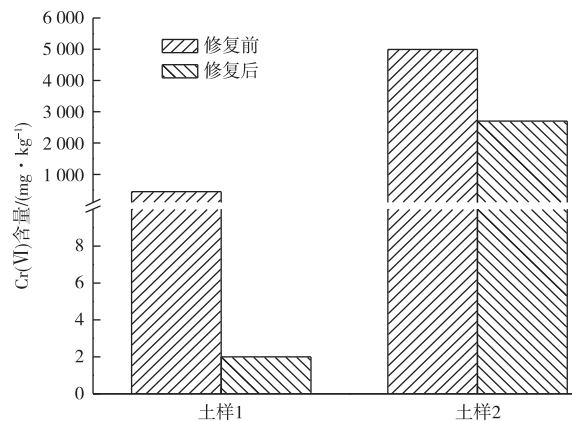


图 4 FeS_2/Fe^0 材料协同微波辐照修复铬污染土壤

Fig. 4 Effect of microwave field on remediation of chromium contaminated soil by FeS_2/Fe^0

图5为机械力—微波联合外场修复土样2的处理效果,可以看出,机械力—微波场联合作用下,土样2中总Cr(VI)由原来的4 995 mg/kg降至1.9 mg/kg,大幅度提升了Cr(VI)还原修复效率。可能的原因是:机械化学作用过程中加入的柠檬酸可促使Cr(VI)向易反应的可交换态转变,同时破坏致密包裹相中的Cr(VI),导致其快速大量释放。后续的微波场可将机械化学过程中未能反应的Cr(VI)进行高效、稳定持续还原。

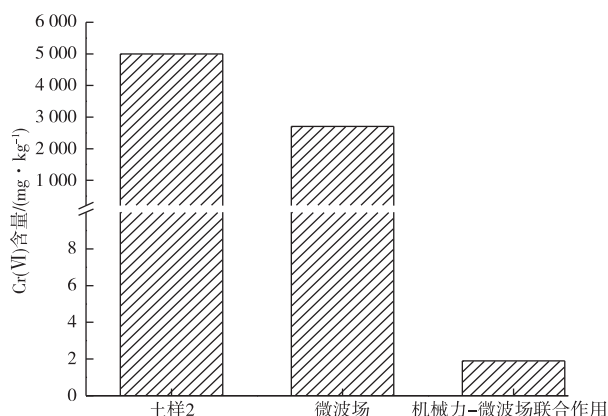


图5 机械力—微波联合外场对土样2的修复效果

Fig. 5 Effect of mechanical force field combined with microwave field on remediation of chromium contaminated soil

3 结论

1)采用黄铁矿和铁粉为原料制备了铬还原修复材料 FeS_2/Fe^0 ,SEM和XRD结果显示该材料表面黏附了很多纳米级无定型颗粒。应用 FeS_2/Fe^0 修复铬污染土壤,30 d后土样1和土样2中Cr(VI)去除率分别为99.1%和80.0%。

2)微波场作用下10 min后, FeS_2/Fe^0 将土样1总Cr(VI)的含量降至2 mg/kg,去除率达到99%以上。

3)机械力—微波联合外场可用于高铬污染土壤的深度修复,总Cr(VI)由原来的4 995 mg/kg降至1.9 mg/kg,大幅度提升了Cr(VI)还原修复效率。

参考文献

[1] 王兴润,李磊,颜湘华,等. 铬污染场地修复技术进展[J]. 环境工程,2020,39(6):1-8.
WANG X R, LI L, YAN X H, et al. Progress in remediation of chromium contaminated sites [J]. Environmental Engineering, 2020, 39(6): 1-8.

[2] LI Y Y, LIANG J L, HE X, et al. Kinetics and mechanisms of amorphous FeS_2 induced Cr(VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320:216-225.

[3] 孙建德. 含铬废水的处理现状[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(5):59-62.
SUN J D. Current situation on the treatment for chromium-containing wastewater[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(5): 59-62.

[4] WANG W H, HU B B, WANG C, et al. Cr(VI) removal by micron-scale iron-carbon composite induced by ball milling: The role of activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal 2020, 389. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122633.

[5] CHRYSOCHOOU M, FERREIRA D R, JOHNSTON C P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3):650-657.

[6] 刘馥雯,罗启仕,卢鑫,等. 多硫化钙对铬污染土壤处理效果的长期稳定性研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1999-2007.
LIU F W, LUO Q S, LU X, et al. Study on long-term stability of the treatment of Cr-contaminated soil by using CPS[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(5): 1999-2007.

[7] 郭凯璇,冀文文,尚中博,等. 纳米材料修复铬污染土壤的研究进展[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2016, 46(6): 692-701.
GUO K X, JI W W, SHANG Z B, et al. Research progress on remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-materials [J]. Journal of Henan University (Natural Science), 2016, 46(6): 692-701.

[8] CHEN J, SHI Y, HOU H J, et al. Stabilization and mineralization mechanism of Cd with Cu-loaded attapulgite stabilizer assisted with microwave irradiation[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52(21):12624-12632.

[9] 单晓雯. 微波技术在环境治理中的应用研究进展[J]. 安全、健康和环境, 2020, 20(3):37-41.
SHAN X W. Advances in the application of microwave technology in environmental control[J]. Safety Health & Environment, 2020, 20(3): 33-37.

[10] 张恒,李淑敏,刘媛,等. 微波强化Fenton技术对焦化废水生化出水的深度处理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6):1495-1502.
ZHANG H, LI S M, LIU Y, et al. Advanced treatment of bio-treated coking wastewater by microwave-

- enhanced Fenton process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1495-1502.
- [11] 赵中华, 李晓东, 陈彤, 等. 机械化学法和热脱附联合修复 PCBs 污染土壤的研究[C]//中国化学会. 持久性有机污染物论坛 2017 暨第十二届持久性有机污染物学术研讨会. 北京: 中国化学会, 2017.
- ZHAO Z H, LI X D, CHEN T, et al. Remediation of PCBs contaminated soil by mechanochemistry and thermal desorption [C]//Chinese Chemical Society. Persistent Organic Pollutants Forum 2017 and the 12th Symposium on Persistent Organic Pollutants, Beijing: Chinese Chemical Society, 2017.
- [12] CAGNETTA G, HUANG J, YU G. A mini-review on mechanochemical treatment of contaminated soil: From laboratory to large-scale [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2018: 723-771. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1493336>.
- [13] HE H P, DI G L, GAO X F, et al. Use mechanochemical activation to enhance interfacial contaminant removal: A review of recent developments and mainstream techniques [J]. Chemosphere, 2019, 243: 125339. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125339.