



赵祥, 姜春露, 陈星, 等. 多硫化钙与亚铁盐联用去除工业废水中的 Cr(VI)[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 3854-3864.

ZHAO Xiang, JIANG Chunlu, CHEN Xing, et al. Removing hexavalent chromium from industrial wastewater by combined use of calcium polysulfide and ferrous sulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(12): 3854-3864.

多硫化钙与亚铁盐联用去除工业废水中的 Cr(VI)

赵祥, 姜春露[✉], 陈星, 郑刘根, 李畅

安徽大学资源与环境工程学院, 安徽省矿山生态修复工程实验室, 合肥 230601

第一作者: 赵祥(1997—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水体重金属污染修复。E-mail: ahuzhaoxiang@163.com

通信作者: 姜春露(1984—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 矿山环境地质。E-mail: ahuclj@ahu.edu.cn

摘要 还原稳定化修复技术是当前重金属污染修复领域的主要技术, 其中, 重金属去除率和环境扰动是评价修复效果的重要指标。以不同 pH 重铬酸钾溶液模拟 Cr(VI) 污染水体, 分别研究了多硫化钙、硫酸亚铁和二者联用对水体重金属 Cr(VI) 的还原稳定性, 同时考察了环境因素对药剂联用的影响并探究各药剂对 Cr(VI) 的去除机理。结果表明: 当多硫化钙与硫酸亚铁投加比例为 1:2 时, 药剂联用对 Cr(VI) 和总 Cr 的去除效果均优于单独施加药剂时的去除效果且还原产物较稳定, 对体系扰动作用相对较小; 低 pH 和较高温度有利于联用药剂对 Cr(VI) 的去除, HCO_3^- 、 Cl^- 、 Mn^{2+} 的加入有利于去除 Cr(VI), Fe^{3+} 对 Cr(VI) 去除表现为低浓度抑制、高浓度促进; 经反应产物成分分析, 多硫化钙与硫酸亚铁反应生成了具有催化效果的 FeS, 提高了修复效果。以上研究结果可为后期 Cr(VI) 污染水体的控制和修复提供参考。

关键词 多硫化钙; 硫酸亚铁; Cr(VI); 去除效果; 修复机理

随着大量重金属铬污染事件的发生^[1-2], 水体铬污染治理成为国内外的重点关注的领域之一。由于重金属铬具有稳定性和难降解性^[3-4], 会给环境质量和人体健康带来威胁^[5-7]。在水环境中, 铬主要以 Cr(VI) 和 Cr(III) 2 种氧化态存在。其中 Cr(VI) 剧毒且致癌、易迁移、在生物体内发生蓄积作用; 而 Cr(III) 低毒或无毒, 主要以沉淀形式存在, 且少量的 Cr(III) 是人体所必需的微量元素^[8]。因此, 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 可有效降低水体铬污染风险。还原方法主要包括化学还原稳定技术、微生物还原修复技术、电化学还原技术。其中, 化学还原稳定法具有高效、快速、经济性等优势, 应用最为广泛^[9]。常用的化学还原剂包括硫系还原剂和铁系还原剂^[10]。多硫化钙、硫代硫酸钠、硫化氢等硫化物具有优异的 Cr(VI) 还原能力和较高的还原效率, 但硫化物还原 Cr(VI) 所生成的 Cr(III) 易被再氧化成 Cr(VI), 造成二次污染^[11]。与硫化物相比, 零价铁、亚铁盐、含铁矿物等铁系还原剂对 Cr(VI) 的还原效率要低得多, 但其还原产物较稳定, 主要以难溶性铬铁氢氧化物共沉淀物 ($\text{Cr}_{x}\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$) 存在, 可有效避免二次氧化过程的发生^[12]。由此可见, 将硫化物与铁系材料进行联用有望实现高效且稳定的修复效果。

JACOBS 等^[13] 发现多硫化钙 (CaS_x) 可成功将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 其中 S_x^{2-} ($x=2\sim 7$, 主要为 5) 为直链结构, 具有强还原性, 还原效果优于相同剂量下其他还原剂^[14], 对 Cr^{6+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等多

收稿日期: 2021-08-26; 录用日期: 2021-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41602310)

种重金属均表现出良好的还原修复效果^[15-16], 使其在重金属修复领域得到快速发展。但大量工程实践结果^[17-19]表明, 经 CaS_x 修复后的污染场地均表现为强碱性 ($\text{pH} > 12$), 在一定程度上对污染场地造成了碱性破坏, 且在 1 年内均保持高碱性 ($\text{pH} > 9$), 严重影响土壤及地下水的利用。相反, 同样常用于 Cr(VI) 污染修复的硫酸亚铁 (FeSO_4) 会使修复体系 pH 显著降低^[20-21]。因此, 为实现对铬污染水体的修复, 本研究考虑将多硫化钙与硫酸亚铁联用进行铬污染修复, 探究了还原剂单用和联用对污染水体中铬的去除效果和环境扰动, 考察了药剂投加比例、pH、温度、常规阴阳离子等因素对联用药剂去除 Cr(VI) 的影响, 并分析了联用药剂对 Cr(VI) 的去除机理, 以期为废水中 Cr(VI) 去除提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

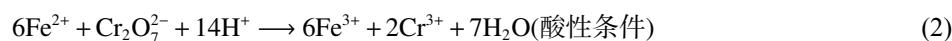
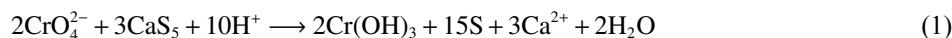
实验材料: 重铬酸钾, 高锰酸钾, 硫酸(优级纯), 磷酸(色谱纯), 氢氧化钠, 二苯碳酰二肼, 丙酮, 尿素, 亚硝酸钠, 氨水, 铜铁试剂, 氯仿, 氯化钠, 硫酸铁, 碳酸氢钠, 多硫化钙质量分数 45%, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 纯度 98%。以上材料除特殊说明外, 均为分析纯。

实验仪器: YTH-2.10 型马弗炉(上海精密科学仪器有限公司)、F2-Standard 便携式酸度计(上海恒勤仪器设备有限公司)、BSA-224S 型电子天平(北京塞多利思科学仪器有限公司)、TU-1900 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)、DF101S 型恒温磁力搅拌器及 HZQ-Q 型恒温振荡器(太仓市实验设备公司)、SHZ-D(Ⅲ) 循环水多用真空泵(河南予华仪器有限公司)、Smart Lab 9KW 型 X 射线多晶体衍射仪(日本理学 Rigaku 公司)、ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(日本日立公司)。

1.2 实验方法

以不同初始 pH(3.02、5.04、7.05、8.98、10.98)、Cr(VI) 含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾溶液为修复对象, 分别模拟强酸性、弱酸性、中性、弱碱性、强碱性铬污染水体, 取 200 mL 上述 pH 梯度下铬液若干份置于 250 mL 锥形瓶备用。通过调整多硫化钙与硫酸亚铁的投加比例, 以 Cr(VI) 去除率为指标确定最佳药剂投加比例, 综合总 Cr、pH、Eh 指标评价修复效果, 采用单一变量原则探究不同因素对 Cr(VI) 去除的影响, 通过反应产物材料表征分析联用药剂去除 Cr(VI) 的机制, 设置微梯度优化联用药剂投加量。具体分为以下 5 个步骤。

1) 投加比例确定。由化学反应方程式(1)~式(3)^[22-23]可知, 还原等摩尔 Cr(VI) 所需 CaS_x 的用量要少于 FeSO_4 , 因此, 选择固定 CaS_x 投加量且逐渐提高 FeSO_4 投加比例进行批实验。为使实验具有可比性, CaS_x 和 FeSO_4 剂量分别以单独施加剂量的 50% 进行联用, 实验设置了 4 个投加比例(表 1), 通过比较各组药剂单用/联用对 Cr(VI) 的去除效果, 确定联用药剂最佳投加比例。



2) 修复效果评价。选择上述最佳投加比例的实验组, 测定水样中总 Cr 含量, 分析药剂单用/联用对总铬的去除效果, 并监测反应前后水体 pH 和 Eh 的变化, 综合评价修复效果。

表 1 药剂联用投加比例实验设计

Table 1 Experimental design of dosage ratio for reagents combination

| 实验组 | $n(\text{药剂}):n(\text{Cr(VI)})$ | | | 修复条件 |
|-----|---------------------------------|-------|------------|-------------------------|
| | 多硫化钙 | 硫酸亚铁 | 药剂联用 | |
| 1 | 1:1 | 1:1 | 0.5:0.5:1 | |
| 2 | 1:1 | 1.5:1 | 0.5:0.75:1 | 25 °C |
| 3 | 1:1 | 2:1 | 0.5:1:1 | 150 r·min ⁻¹ |
| 4 | 1:1 | 2.5:1 | 0.5:1.25:1 | 1 h |

3) 影响因素探究。配制不同温度铬液向其中加入联用药剂参与反应, 测定不同时间间隔铬液 Cr(VI) 质量浓度, 分析温度对反应进程的影响; 将不同浓度常规离子加入到反应体系, 经充分反应后测定溶液中 Cr(VI) 质量浓度, 探究不同离子对反应过程的影响。

4) 修复机理分析。对反应产物进行材料表征, 分析产物类型并结合实验结果, 分析药剂联用对 Cr(VI) 的去除机制。

5) 投加量优化。以确定的药剂投加比例为基准, 设置微梯度逐渐增加药剂投加量, 测定水样 Cr(VI) 质量浓度并观察水体 pH 的变化, 优化联用药剂投加量。

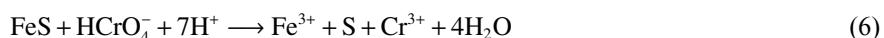
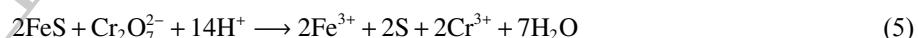
1.3 分析方法

待各体系充分反应, 静置 2 h 后, 采用 SHZ-D(Ⅲ) 循环水多用真空泵经 0.45 μm 滤膜进行抽滤, 所得滤液进行指标测试, 固体物质风干后研细进行物相分析。溶液 pH 和 Eh 采用 F2-Standard 便携式酸度计进行测试; Cr(VI) 及总 Cr 含量采用 TU-1900 紫外可见分光光度计按照中国国家标准《二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-1987) 和《高锰酸钾氧化 - 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7466-1987) 进行测定; 固体物质采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪和 Smart Lab 9KW 型 X 射线多晶体衍射仪进行扫描, 物相组成使用 MDI Jade 6 进行检索。

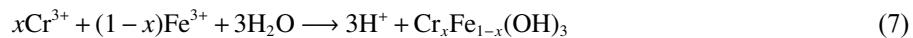
2 结果与讨论

2.1 还原剂单用/联用对铬的去除效果

1) Cr(VI) 去除效果。通过消除溶液中还原性物质对显色过程的影响后, 经分光光度法对体系中六价铬含量进行测定, 发现不同还原剂对体系 Cr(VI) 去除效果差异较大(图 1)。其中, 多硫化钙对 Cr(VI) 的去除效果随着体系初始 pH 的升高而迅速降低。这主要是由于随着体系碱性的不断增强, 溶液中 H⁺ 浓度持续降低, 对多硫化钙还原 Cr(VI) 过程产生抑制^[8](式(1))。与之相反, 硫酸亚铁对 Cr(VI) 的去除效果随着体系 pH 的升高而逐渐增强。这是由于经硫酸亚铁修复后体系中 Fe³⁺ 水解产生的氢氧化铁含量不断增加(式(4)), 其可通过吸附作用强化对 Cr(VI) 的去除。药剂联用的修复效果受多硫化钙和硫酸亚铁的共同影响, Cr(VI) 去除率随 pH 的升高表现为先快速降低后趋于平缓的变化趋势。当多硫化钙与硫酸亚铁摩尔比为 1:2 时, 在实验设置 pH 条件下药剂联用对 Cr(VI) 的去除效果均优于药剂单用(图 1(c))。这可能是由于多硫化钙与硫酸亚铁反应生成了具有催化效果的 FeS^[24-25], 进一步高效还原 Cr(VI)(式(5) 和 式(6)), 提高了修复效果。因此, 多硫化钙与硫酸亚铁以 1:2 的比例联用进行后续研究。



2) 总 Cr 去除效果。不同还原剂对水体总 Cr 去除效果(图 2)与 Cr(VI) 类似。药剂联用体系和多硫化钙体系对总 Cr 的去除效果总体表现为随着体系 pH 升高而下降的趋势, 说明体系中 Cr 主要以 Cr(VI) 形式存在。硫酸亚铁体系总 Cr 的去除效果则随体系 pH 升高而增加, 但始终保持在较低的水平。这是由于施加硫酸亚铁的体系始终呈强酸性, 不利于 Cr(III) 形成沉淀, 表明该体系中 Cr 的主要形式为 Cr(III)。就总 Cr 去除率而言, 药剂联用始终优于多硫化钙和硫酸亚铁单用。这是因溶液中 Cr(III) 与 Fe(III) 在水环境下易结合生成难溶性铬铁氢氧化物 (Cr_xFe_{1-x}(OH)₃) 造成的^[18](式(7))。修复过程中所产生的铬铁氢氧化物共沉淀物, 因其溶解度低且性质稳定的特点, 不仅能高效固定 Cr(III), 还可有效避免还原产物 Cr(III) 被再次氧化为有毒态 (Cr(VI))^[26-28], 这对总 Cr 去除效果的提高与维持均具有促进作用。



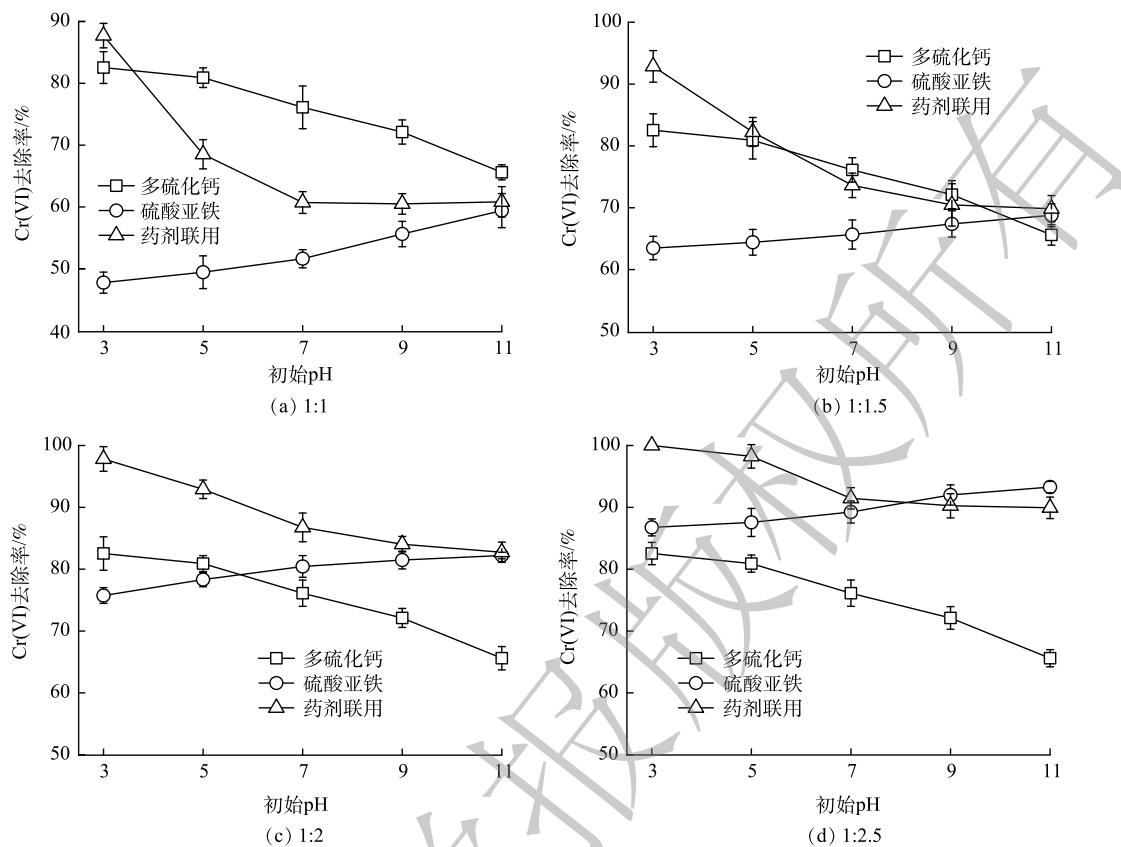


图 1 药剂配比对 Cr(VI) 的去除效果

Fig. 1 Removal effect of Cr(VI) at different reagent ratios

2.2 还原剂单用/联用对水体 pH 和 Eh 的扰动

1) 药剂投加对体系 pH 的扰动。从不同反应体系修复前后 pH 变化情况来看(图 3)，不同还原剂作用后体系 pH 均随着体系初始 pH 的增加而上升，其中多硫化钙修复后体系表现为强碱性($\text{pH} > 10$)。这是由于多硫化钙还原 Cr(VI)时消耗大量 H^+ (式(1))，溶液中 OH^- 含量显著增加造成的。相反，硫酸亚铁修复后体系表现为强酸性($\text{pH} < 5$)。这主要是由 Fe^{2+} 氧化及 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 水解释放大量 H^+ 导致^[21, 29-30](式(4)、式(8)、式(9))。多硫化钙与硫酸亚铁联用修复后体系依次呈弱酸性、中性、弱碱性。这可能是多硫化物的还原反应和 Fe^{2+} 的水解过程相互抵消的结果^[31]。值得注意的是，初始 pH 为 5 的 Cr(VI) 污染水体，经药剂联用修复后体系呈中性(pH 为 7.06)，这表明还原剂的联用起到了中和反应体系 pH 的效果。



2) 药剂投加对体系 Eh 的扰动。在还原剂修复过程中，各体系 Eh 均随溶液碱性的增强而明显

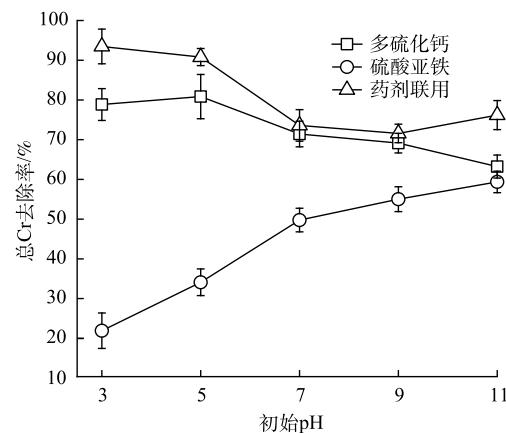


图 2 不同还原剂对总 Cr 的去除效果

Fig. 2 Removal effect of total Cr by different reagents

降低(图4)。其中,加入多硫化钙的体系Eh均低于-200 mV,表明该体系具有较强的还原性和稳定性。CHRYSOCHOOU等^[32]在使用2倍理论值的多硫化钙修复某镀铬设施Cr(VI)污染土壤时也发现,多硫化钙的加入使体系Eh快速下降到-500 mV左右,并保持较长时间,这非常有利于Cr(VI)快速转化为Cr(III),并形成稳定的沉积物。相反,加入硫酸亚铁的体系Eh保持在200 mV左右,仍表现为较强的氧化性。这主要是由亚铁还原Cr(VI)过程中自身被氧化成三价铁(式(2)、式(3))造成的。药剂联用修复后的体系Eh与初始Eh变化趋势一致,这是多硫化钙体系的还原性与硫酸亚铁体系的氧化性相互“中和”的结果,说明还原剂的联用对体系扰动作用相对较小。

2.3 环境因素对联用药剂去除水中Cr(VI)的影响

1) 温度对Cr(VI)去除效果的影响。为考察温度对水中Cr(VI)去除效果的影响,分别设置体系温度为5、15、25、35 °C,投加联用药剂进行反应,结果如图5所示。在反应初期(0~2 min),各体系Cr(VI)含量快速降低,温度(35 °C)较高的体系在2 min时Cr(VI)去除率达到81.75%,随后去除率缓慢上升;当反应6 min时,去除率达到86.60%,直至60 min去除率未发生明显变化,故可认为6 min即达到反应平衡。在温度为25、15、5 °C的体系中,反应2 min时Cr(VI)去除率依次为74.13%、63.41%、54.31%,随后去除率仍保持较快增长并最终趋于平缓,最大Cr(VI)去除率与35 °C时基本一致。但达到最大去除率的时间有所延长,依次为10、20、40 min,相比温度较高的体系,分别增加了4、14、34 min。由此可见,较高温度有利于加快反应的进程,但最终Cr(VI)去除率并无明显差异,考虑到成本和环境干扰等因素,在原环境温度(25 °C)进行反应即可。

2) 常规阴阳离子对联用药剂去除Cr(VI)的影响。一是碳酸氢根的影响。为探究HCO₃⁻对联用药剂去除Cr(VI)的影响,向重铬酸钾溶液中加入不同质量浓度(0、50、100、200、300、400、500 mg·L⁻¹)的碳酸氢钠,再加入多硫化钙和硫酸亚铁。在HCO₃⁻存在下,联用药剂对Cr(VI)去除效果如图6(a)所示。在HCO₃⁻含量较低时(0~100 mg·L⁻¹),溶液中Cr(VI)去除率变化不大(约87%),随HCO₃⁻浓度进一步增加,Cr(VI)去除率明显上

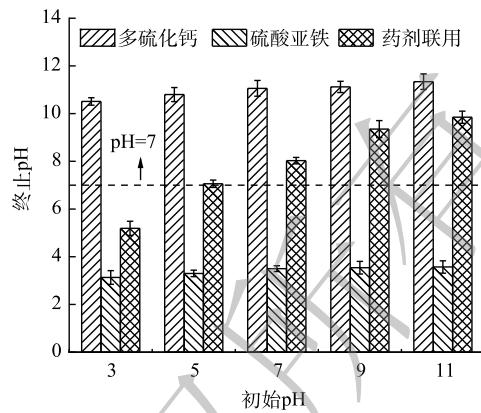


图3 不同还原剂修复后体系pH变化情况

Fig. 3 Variation of pH in the system after restoration by different reagents

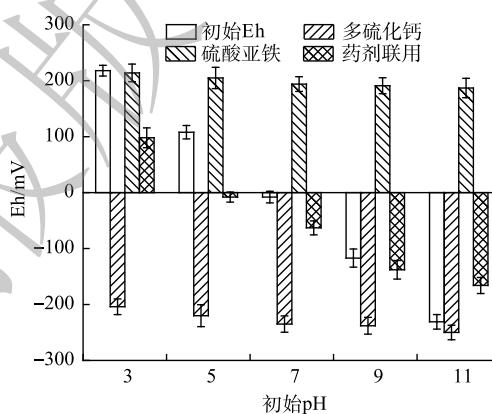


图4 不同还原剂修复后体系Eh变化情况

Fig. 4 Variation of Eh in the system after restoration by different reagents

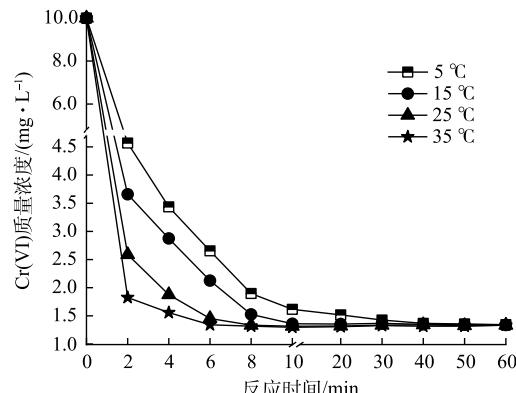


图5 温度对Cr(VI)去除效果的影响

Fig. 5 Effects of temperature on Cr(VI) removal rates

升, 且随 HCO_3^- 浓度的增加而逐渐增大; 当 HCO_3^- 浓度达到 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率上升至 93.2%。随着 HCO_3^- 投加量的增大, 溶液 pH 有所降低。这是由 HCO_3^- 中和了水中部分 OH^- 导致^[33], 而低 pH 有利于联用药剂对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除, 导致 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率的上升。

二是氯离子的影响。为考察 Cl^- 对联用药剂去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响, 向铬液中加入不同质量浓度 ($0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的氯化钠, 以探究 Cl^- 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效果的影响, 结果如图 6(b) 所示。在添加氯化钠后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率即开始上升, 溶液中 Cl^- 由 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率由 86.60% 上升至 90.42%; 继续增加 Cl^- 浓度, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率变化不大。测定反应完全后溶液的 pH 可知, 与原溶液相比, 添加 Cl^- 后溶液 pH 未发生明显变化。这是由于 Cl^- 的存在可有效提高整个还原反应动力学: 一方面, Cl^- 可促进铁系材料的腐蚀且可抑制钝化层的生成, 使铁离子更易发生水合作用, 促进铁离子进入溶液参与反应; 另一方面, Cl^- 的离子半径较小, 具有较强的穿透能力, 可透过固体悬浮物或沉积物, 增加颗粒孔隙率、抑制颗粒团聚, 提高吸附去除效果^[34]。

三是 Fe^{3+} 的影响。以硫酸铁作为 Fe^{3+} 供体溶于铬液, 使溶液中 Fe^{3+} 质量浓度分别为 $0, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 后加入联用药剂。不同浓度的 Fe^{3+} 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除影响结果如图 6(c) 所示。 Fe^{3+} 的加入对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除产生了抑制。其原因主要是, 由于 Fe^{3+} 与多硫化钙发生氧化还原反应消耗了部分还原剂, 降低其去除效果。随 Fe^{3+} 浓度的上升, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率逐渐增加, 这主要是由于 Fe^{3+} 与溶液中的 OH^- 结合生成大量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 表现出较好的吸附效果, 可与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 形成铬铁共沉淀将其除去^[8]。此外, 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 溶液 pH 不断降低, 可见较高浓度

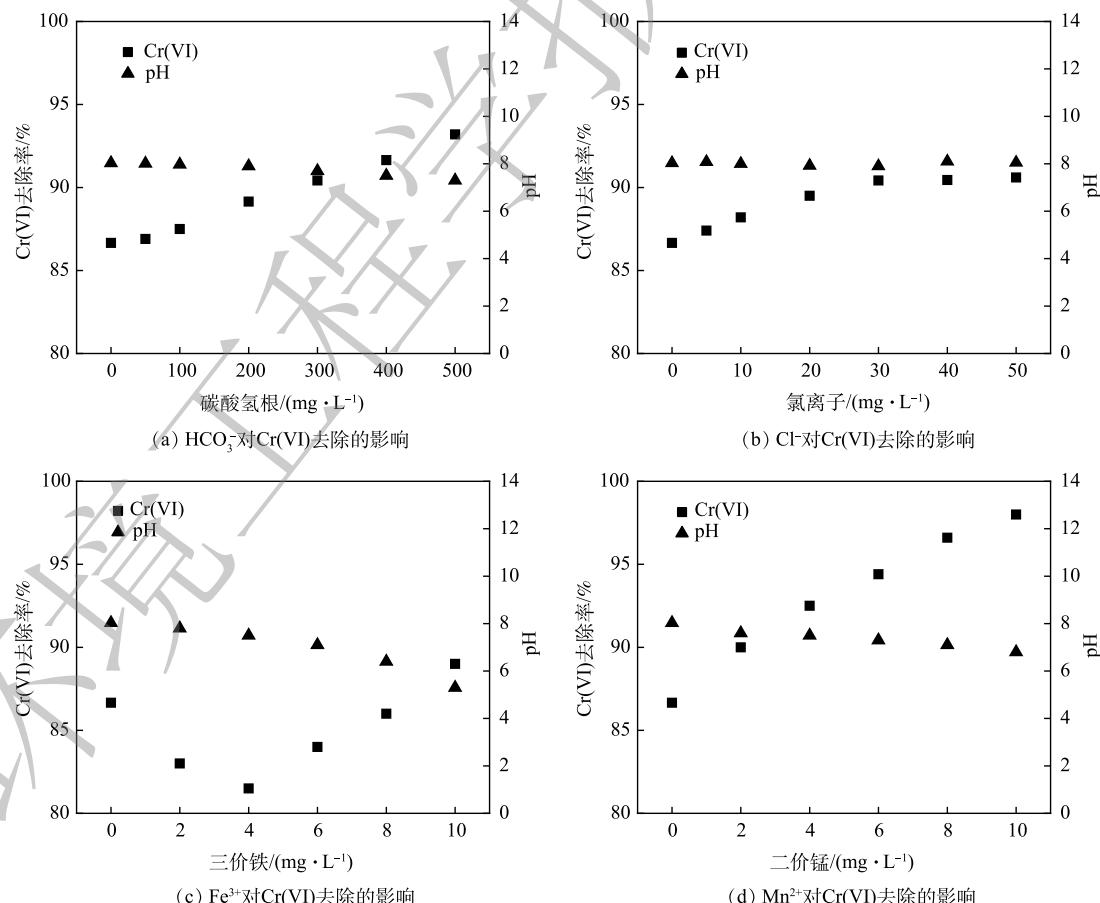
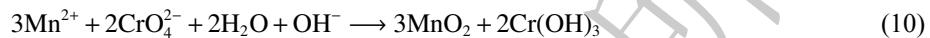


图 6 常规离子对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效果的影响

Fig. 6 Effects of conventional ions on $\text{Cr}(\text{VI})$ removal rates

的 Fe^{3+} 有利于 Cr(VI) 的去除。

四是 Mn^{2+} 的影响。 Mn^{2+} 分别为0、2、4、6、8、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铬液加入联用药剂后溶液 Cr(VI) 去除率变化情况如图6(d)所示。溶液 Cr(VI) 去除率随 Mn^{2+} 浓度的增加而明显上升,当 Mn^{2+} 质量浓度由0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cr(VI) 去除率由86.60%升至98.03%。由此可见, Mn^{2+} 有利于联用药剂对 Cr(VI) 的去除,且 Mn^{2+} 含量越高, Cr(VI) 去除率越大。这是由于低价态 Mn^{2+} 属锰的还原态,可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ,自身被氧化为 MnO_2 (式(10)),同时反应过程中 Mn^{2+} 发生弱水解作用降低溶液pH^[35],可进一步促进 Cr(VI) 的去除。



2.4 多硫化钙与亚铁盐联用对 Cr(VI) 的修复机理

1) 材料表征。图7显示了多硫化钙与硫酸亚铁在不同pH条件下联用修复铬污染水体反应产物的物相组成。由XRD图谱可以看出,不同pH条件下药剂联用修复 Cr(VI) 产物类型基本一致。通过峰值强度对各组产物进行半定量分析可以看出,产物含量总体呈现随体系碱性增强而增加的趋势,这意味着固定的 Cr(III) 含量逐渐增多,表明碱性条件下有利于 Cr(III) 的去除。经X射线光电子能谱(XPS)研究产物表面元素组成及化学态,使用外来污染碳的C1s作为基准峰进行荷电校正校准,以测量值和参考值(284.8 eV)之差作为荷电校正值来矫正谱中其他元素的结合能。图8显示了药剂联用在水体初始pH=5.0条件下与 Cr(VI) 反应产物的C1s、O1s、S2p、Fe2p、Cr2p的XPS谱图。 Cr2p 谱(图8(c))在577.16 eV处存在一个较强的峰,这与 Cr^{3+} 化合物的结合能位置相符^[36],表明水中 Cr(VI) 被成功还原成 Cr(III) ,在578.5 eV处的峰与 Cr^{6+} 一致,证实了吸附 Cr(VI) 过程的直接发生。比较材料表面 Cr(III) 、 Cr(VI) 的峰面积,得出还原沉淀为去除水中 Cr(VI) 的主要机制。710.30~713.60 eV对应的 Fe(II) 峰主要为 FeS ,观察到拟合出的 Fe(III) 峰化学位移较大(图8(d)),表明 Fe^{3+} 化合态较为复杂,以铁的氧化态和氢氧化态为主^[37]。对S2p谱的S2p1/2和S2p3/2自旋分裂轨道进行拟合分析(图8(e)),发现S元素的化学组成主要是 SO_4^{2-} 。这是由 FeSO_4 溶解所得,少量单质硫是由 S_x^{2-} 与 Cr(VI) 反应产生,而 SO_3^{2-} 的出现是由于在 FeS 催化作用下,部分 S(II) 被氧化的结果^[38]。O1s谱在531.0~531.8 eV拟合出的峰(图8(f))对应于 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或铬铁的氢氧化物,这对 Cr(III) 的固定起着重要作用,而O1s谱峰面积明显大于其他各组,这可能是由于固体产物在空气干燥过程中氧化作用导致。

2) 修复机理。基于上述实验结果,提出了多硫化钙和硫酸亚铁去除 Cr(VI) 的可能机理,不同种类还原剂对 Cr(VI) 的修复过程如图9所示。多硫化钙对铬污染水体的修复主要包括 Cr(VI) 还原和 Cr(III) 固定2个过程^[39-41]:多硫化钙中的 S_x^{2-} 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) ;还原产物 Cr(III) 与溶液中的 OH^- 结合生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。硫酸亚铁对铬污染水体的修复过程与多硫化钙类似,也分为还原和稳定2步^[20-21]: Fe(II) 还原 Cr(VI) ,自身被氧化为 Fe(III) ; Fe(III) 水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 Cr(III) 结合生成更稳定的铬铁氢氧化物共沉淀,同时少量的游离态 Cr(VI) 会吸附到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面以络合物的形式去除。

多硫化钙与硫酸亚铁联用对铬污染水体的修复过程较药剂单用复杂得多,不仅包括药剂单用的全部过程,还生成了具有催化作用的中间产物 FeS ^[24-25, 42-43]: S_x^{2-} 和 Fe(II) 分别还原 Cr(VI) 生成单质S、 Cr(III) 和 Fe(III) ; Cr(III) 、 Fe(III) 与溶液中 OH^- 结合分别生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、

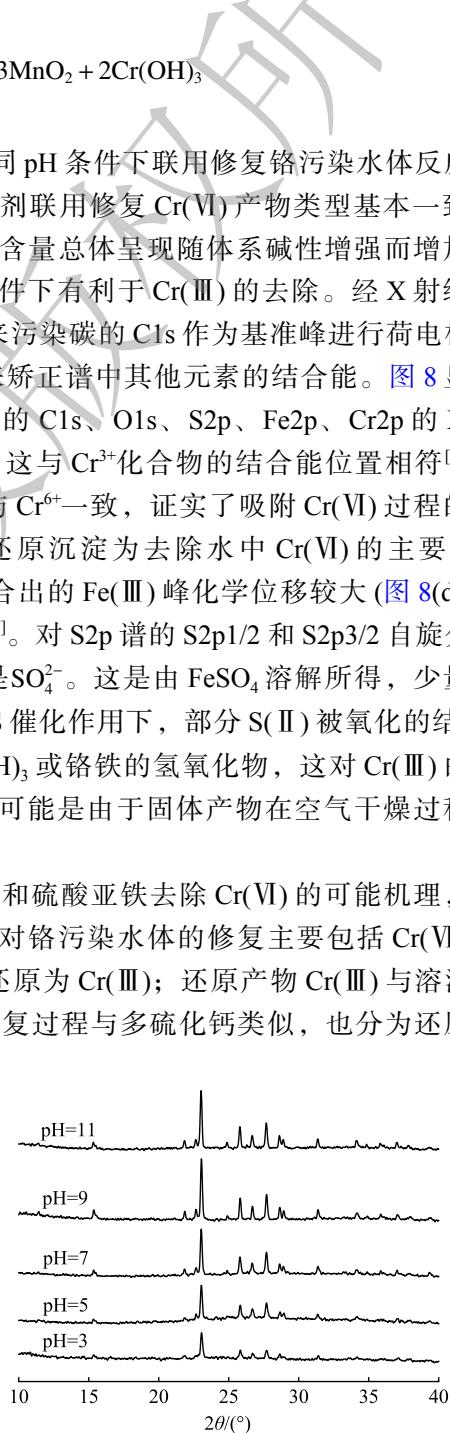


图7 反应产物XRD表征结果
Fig. 7 XRD spectra of remediation products

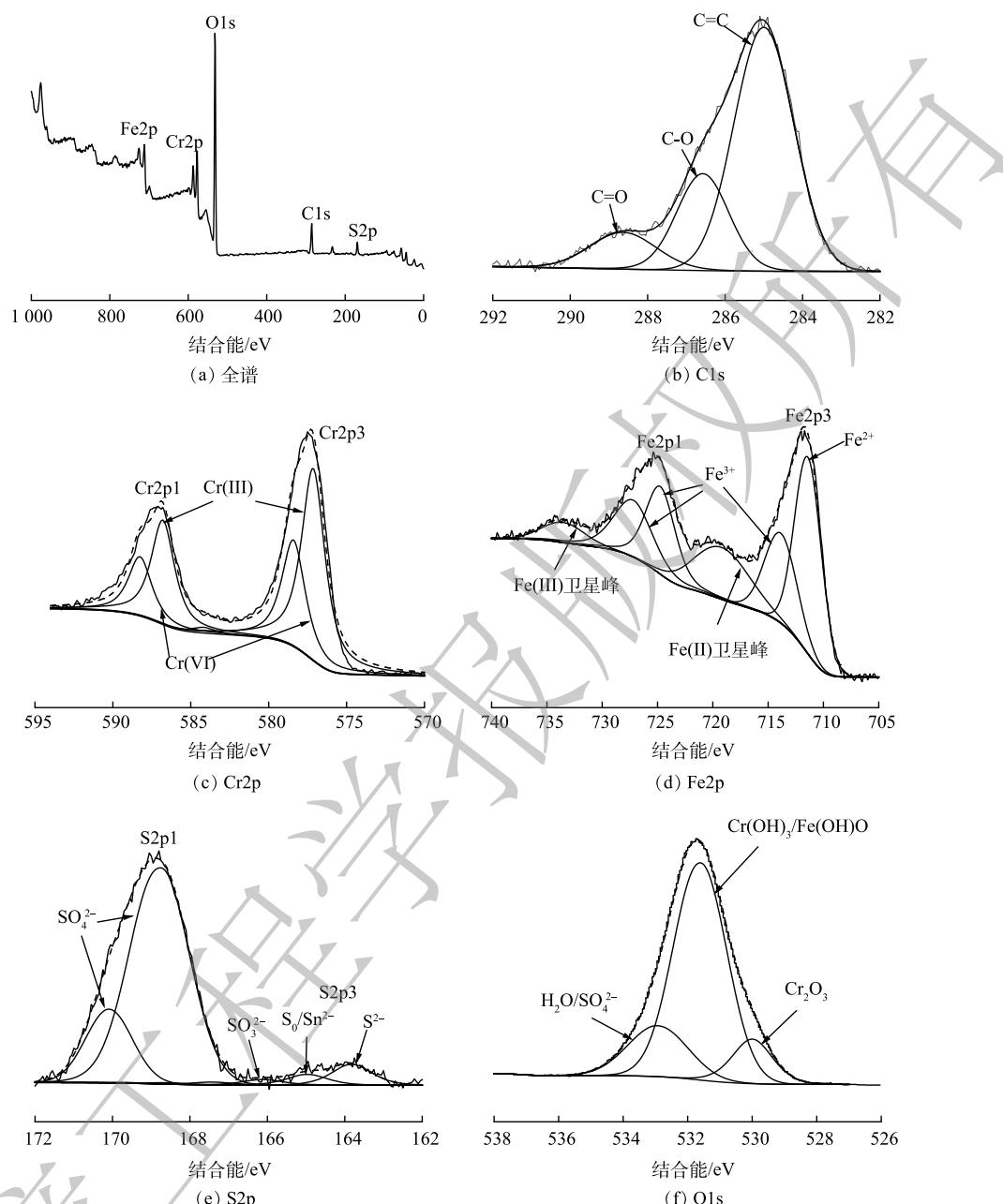


图 8 反应产物 XPS 图谱分析

Fig. 8 XPS spectra of reaction products

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 沉淀; CaS_x 与 FeSO_4 反应生成具有催化作用的 FeS ; FeS 将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原为 $\text{Cr}(\text{III})$ 的同时自身被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 SO_3^{2-} 或 FeS 直接还原固定 $\text{Cr}(\text{VI})$ 生成铬铁氢氧化物共沉淀。

2.5 多硫化钙与亚铁盐联用去除工业废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$

实验所用 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染废水, 由适量重铬酸钾溶于水配制而成, $\text{Cr}(\text{VI})$ 含量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 用稀硫酸将 pH 调节至 5.0。以 $n(\text{CaS}_x):n(\text{FeSO}_4):n(\text{Cr}(\text{VI}))=0.5:1:1$ 为基准(计为 1)进行药剂投加量优化实验, 测得各投加量下水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 剩余含量及水体 pH, 结果如表 2 所示。可以看出, 随着联用药剂投加量的增加, 水体 pH 呈缓慢下降趋势, 但始终保持在中性, 当联用药剂投加比由 1 增加到 1.5 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率由 92.92% 升至 100%, 且当药剂投加比达到 1.4 后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率不再变化,

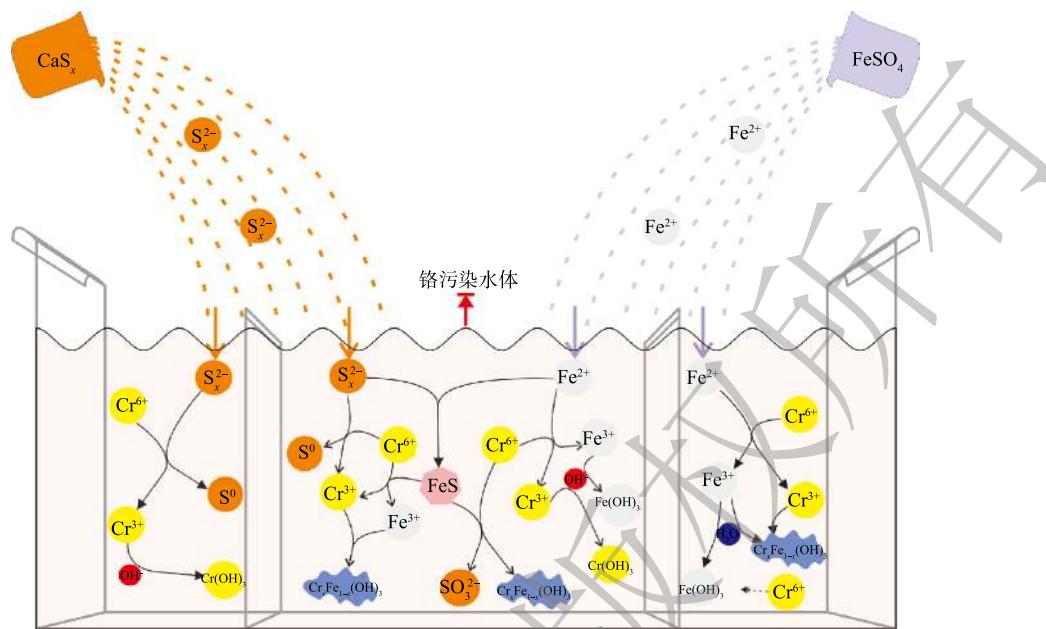


图 9 修复机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of repair mechanism

表 2 联用药剂投加量对 Cr(VI) 去除效果

Table 2 Removal effect of Cr(VI) at different combined chemical dosages

| 投加比 | 投加量/(mg·L ⁻¹) | | $n(\text{CaS}_x):n(\text{FeSO}_4):n(\text{Cr(VI)})$ | Cr(VI)/(mg·L ⁻¹) | Cr(VI)去除率/% | 终止pH |
|-----|---------------------------|-------------------|---|------------------------------|-------------|------|
| | CaS _x | FeSO ₄ | | | | |
| 1.0 | 42.75 | 54.47 | 0.50:1.0:1 | 0.708 4 | 92.92 | 7.06 |
| 1.1 | 47.03 | 59.91 | 0.55:1.1:1 | 0.483 3 | 95.17 | 7.03 |
| 1.2 | 51.30 | 65.36 | 0.60:1.2:1 | 0.224 5 | 97.75 | 6.98 |
| 1.3 | 55.58 | 70.81 | 0.65:1.3:1 | 0.057 6 | 99.42 | 6.97 |
| 1.4 | 59.85 | 76.26 | 0.70:1.4:1 | 0 | 100 | 6.95 |
| 1.5 | 64.13 | 81.71 | 0.75:1.5:1 | 0 | 100 | 6.93 |

水中 Cr(VI) 质量浓度低于检出限 ($0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，满足污水综合排放标准 (GB 8978-1996)。同时达到我国地表水环境质量标准 II 类标准 (GB 3838-2002) 及地下水质量标准 III 类标准 (GB/T 14848-2017)，这为后续应用于实际污染场地的修复提供了理论支持，因此，本实验确定的联用药剂与 Cr(VI) 反应的最佳摩尔比为 $n(\text{CaS}_x):n(\text{FeSO}_4):n(\text{Cr(VI)})=0.7:1.4:1$ 。

3 结论

1) 当多硫化钙和硫酸亚铁以 1:2 投加比例联用时，水中总 Cr 和 Cr(VI) 的去除率均高于药剂单独使用下的去除率；随着 pH 的升高，药剂联用和多硫化钙单用时 Cr(VI) 去除率逐渐降低，硫酸亚铁可提高 Cr(VI) 的去除率；碱性条件下更利于总 Cr 和 Cr(III) 的去除；药剂联用对体系扰动作用相对较小。

2) 较高的温度有利于加快 Cr(VI) 的去除，但不影响对 Cr(VI) 的去除率；碳酸氢根、氯离子、锰离子的加入有利于 Cr(VI) 的去除，其中碳酸氢根通过改变 pH、氯离子影响电子传递，二价锰通过还原和弱水解作用影响 Cr(VI) 的去除；三价铁的存在会消耗部分多硫化钙，在其含量较低时对

Cr(VI) 的去除产生抑制, 而含量较高时可通过吸附和水解作用提高 Cr(VI) 的去除率。

3) 多硫化钙与硫酸亚铁反应生成了 FeS, 产生的 FeS 可高效还原 Cr(VI), 同时与 Cr(III) 形成稳定的铬铁氢氧化物沉淀, 对铬污染水体的还原和稳定过程均比较重要。

4) 联用药剂与 Cr(VI) 以摩尔比为 $n(\text{CaS}_x):n(\text{FeSO}_4):n(\text{Cr(VI)})=0.7:1.4:1$ 时, 对弱酸性铬污染废水进行修复后, 水中 Cr(VI) 含量可满足各类水环境质量标准且水体 pH 为中性。

参 考 文 献

- [1] XUE W N, PENG Y B, JIANG A X, et al. The spatial distribution, contamination status and contributing factors of heavy metals in cropland soils of twelve cities in Shandong Province, China[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(6): 1963.
- [2] 王宏镔, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. *生态学报*, 2005, 25(3): 596-605.
- [3] YEH G, HOANG H G, LIN C, et al. Assessment of heavy metal contamination and adverse biological effects of an industrially affected river[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(28): 34770-34780.
- [4] YANG S C, LIU J L, BI X Y, et al. Risks related to heavy metal pollution in urban construction dust fall of fast-developing Chinese cities[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 197: 110628.
- [5] 张厚坚, 王兴润, 陈春云, 等. 典型铬渣污染场地健康风险评价及修复指导限值[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(7): 1445-1450.
- [6] SHI Y F, LI Y, YUAN X L, et al. Environmental and human health risk evaluation of heavy metals in ceramics from municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(11): 3779-3794.
- [7] LI W H, SUN Y J, HUANG Y M, et al. Evaluation of chemical speciation and environmental risk levels of heavy metals during varied acid corrosion conditions for raw and solidified/stabilized MSWI fly ash[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 407-416.
- [8] 胡月, 赵勇胜, 沈勇, 等. 不同因素对多硫化钙处理地下水 Cr(VI) 效果影响[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(2): 294-299.
- [9] 孙朋成, 黄占斌, 唐可, 等. 土壤重金属污染治理的化学固化研究进展[J]. *环境工程*, 2014, 32(1): 158-161.
- [10] 杨文晓, 张丽, 毕学, 等. 六价铬污染场地土壤稳定化修复材料研究进展[J]. *环境工程*, 2020, 38(6): 16-23.
- [11] DAHAL B, THATOI H N, DAS N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250-251(30): 272-291.
- [12] KUO S, LAI M S, LIN C W. Influence of solution acidity and CaCl_2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 918-925.
- [13] JACOBS J, HARDISON R L, ROUSE J V. In-situ remediation of heavy metals using sulfur-based treatment technologies[R/OL]. [2021-08-25]. America: The Pennsylvania State University, 2001. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.525.380>.
- [14] DAHLAWI S M, SIDDIQUI S. Calcium polysulphide, its applications and emerging risk of environmental pollution: A review article[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 92-102.
- [15] GRAHAM M C, FARMER J G, ANDERSON P, et al. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1): 32-44.
- [16] MOON D H, WAZNE M, JAGUPILLA S C, et al. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS_x)[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 399(1): 2-10.
- [17] CHRYSOCHOU M, JOHNSTON C P, DAHAL G. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201: 33-42.
- [18] CHRYSOCHOU M, TING A. A kinetic study of Cr(VI) reduction by calcium polysulfide[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(19): 4072-4077.
- [19] 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.
- [20] JAGUPILLA S C, MOON D H, WAZNE M, et al. Effects of particle size and acid addition on the remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 121-128.
- [21] DI P L, GUEYE M T, PETRUCCI E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 281: 70-76.
- [22] MPOURAS T, PAPASSIOPI N, LAGKOUARDOS K, et al. Evaluation of calcium polysulfide as a reducing agent for the restoration of a Cr(VI)-contaminated aquifer[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 106(3): 435-440.
- [23] ZHANG T, WANG T, WANG W Y, et al. Reduction and stabilization of Cr(VI) in soil by using calcium polysulfide: Catalysis of natural iron oxides[J]. *Environmental Research*, 2020, 190: 109992.
- [24] LI Y Y, LIANG J L, YANG Z H, et al. Reduction and immobilization of hexavalent chromium in chromite ore processing residue using amorphous FeS_2 [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 315-323.
- [25] ZHANG R R, LI D H, SUN J, et al. In situ synthesis of FeS/Carbon fibers for the effective removal of Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(4): 68.
- [26] GONG Y Y, GAI L S, TANG J C, et al. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 743-751.
- [27] LI Q, ZHANG Y Y, LIAO Y G, et al. Removal of hexavalent chromium using biogenic mackinawite (FeS)-deposited kaolinite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 572: 236-245.
- [28] SU M, YIN W Z, LIU L, et al. Enhanced Cr(VI) stabilization in soil by carboxymethyl cellulose-stabilized nanosized $\text{Fe}^0(\text{CMC}-\text{nFe}^0)$ and mixed anaerobic microorganisms[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 257: 109951.
- [29] 王旌, 罗启仕, 张长波, 等. 铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 4036-4041.
- [30] LEUPIN O X, HUG S J. Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron[J].

- [Water Research](#), 2005, 39(9): 1729-1740.
- [31] 李培中, 吕晓健, 王海见, 等. 某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 368-373.
- [32] CHRYSOCHOOU M, FERREIRA D R, JOHNSTON C P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI) contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 650-657.
- [33] CHEN J B, YANG R J, ZHANG Z Y, et al. Removal of fluoride from water using aluminum hydroxide-loaded zeolite synthesized from coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 421: 126817.
- [34] 朱艳, 汪家权, 陈少华, 等. 氯离子对氨氮电化学氧化的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2619-2623.
- [35] 邵跃宗, 黄廷林, 史昕欣, 等. 地下水中二价锰对成熟石英砂滤层去除氨氮的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 6893-6897.
- [36] MULLET M, DEMOISSON F, HUMBERT B, et al. Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterisation of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 71(13): 3257-3271.
- [37] YANG Z W, KANG M L, MA B, et al. Inhibition of U(VI) reduction by synthetic and natural pyrite[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10716-10724.
- [38] WANG T, WANG W Y, LIU Y Y, et al. Roles of natural iron oxides in the promoted sequestration of chromate using calcium polysulfide: pH effect and mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116350.
- [39] YUAN W Y, XU W T, ZHANG Z W, et al. Rapid Cr(VI) reduction and immobilization in contaminated soil by mechanochemical treatment with calcium polysulfide[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 657-661.
- [40] ZHANG W J, LIN M F. Influence of redox potential on leaching behavior of a solidified chromium contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139410.
- [41] REN L M, WANG R Y, QIN B, et al. Enhanced remediation efficiency of Cr(VI)-contaminated heterogeneous aquifers: Improved sweeping efficiency using shear-thinning fluids[J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 139410.
- [42] YAO Y R, MI N, HE C, et al. A novel colloid composed with polyacrylate and nano ferrous sulfide and its efficiency and mechanism of removal of Cr(VI) from Water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123082.
- [43] LI Y Y, TIAN X Y, LIANG J L, et al. Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil using amorphous iron pyrite: Effect on leachability, bioaccessibility, phytotoxicity and long-term stability[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114804.

(责任编辑:曲娜)

Removing hexavalent chromium from industrial wastewater by combined use of calcium polysulfide and ferrous sulfate

ZHAO Xiang, JIANG Chunlu*, CHEN Xing, ZHENG Liugen, LI Chang

Anhui Province Engineering Laboratory for Mine Ecological Remediation, School of Resource and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

*Corresponding author, E-mail: ahujlj@ahu.edu.cn

Abstract Reduction and stabilization remediation is a type of main technology in the field of heavy metal pollution remediation. Heavy metal removal rate and environmental disturbance are the important indicators to evaluate remediation effect. In this study, potassium dichromate solution with different pH was used to simulate Cr(VI) polluted water body, and the reduction stability of heavy metal Cr(VI) in water body was investigated by calcium polysulfide, ferrous sulfate and their combination, respectively, as well as the effects of environmental factors on the combination and Cr(VI) removal mechanisms by these chemicals. The results show that when the dosage ratio of calcium polysulfide and ferrous sulfate was 1:2, the removal effect of Cr(VI) and total Cr by these two chemicals combination was better than that by single chemical, then more stable reduction products and lower environmental disturbance occurred. When calcium polysulfide and ferrous sulfate were used alone to remove Cr(VI) in polluted water body, low pH value, relatively high temperature and the addition of HCO_3^- 、 Cl^- 、 Mn^{2+} were conducive to Cr(VI) removal by these chemicals combination, while Fe^{3+} had an inhibitory effect at low content and a promotion effect at high content. The component analysis of reaction product shows that calcium polysulfide reacted with ferrous sulfate to form FeS with catalytic effect, which could improve the repair effect. The results can provide theoretical basis for the control and restoration of Cr(VI) polluted water body afterwards.

Keywords calcium polysulfide; ferrous sulfate; hexavalent chromium; removal effect; repair mechanism