

利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验

何小娟¹, 刘菲¹, 黄园英¹, 李旭东¹, 汤鸣皋¹, 何江涛² (1. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 中国矿业大学资源开发工程系, 北京 100083)

摘要: 选用四氯乙烯 (PCE)、三氯乙烯 (TCE) 与四氯化碳 (CT) 为靶污染物, 研究不同组合下, 零价铁系统对各污染物降解的有效性及其反应进行的影响因素。结果表明: 实验选用的废料生铁可有效去除水中的有机氯代脂肪烃类, 尤其对氯代烷烃具有较强的降解功能, 且反应符合准一级反应动力学方程; 当 PCE 和 TCE 共存时, PCE 和 TCE 的反应速率常数 K 分别为 $0.0624 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.0357 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 说明氯代程度高的 PCE 脱氯快; 当 CT 和 PCE 共存时, 二者的 K 分别为 $0.1341 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.0129 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, CT 的脱氯快且彻底, 说明氯代程度相同时烷烃的脱氯优于烯烃; 无论是哪种氯代烃, 单独存在时其反应的半衰期均短于与其它组分共存时。

关键词: 氯代脂肪烃; 零价铁; 还原性脱氯

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-04-0139

Degradation of Volatile Chlorinated Aliphatics by Zero Valent Iron

He Xiaojuan¹, Liu Fei¹, Huang Yuanying¹, Li Xudong¹, Tang Minggao¹, He Jiangtao² (1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. The Resources Development Engineering Department, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Tetrachloroethene (PCE), trichloroethene (TCE) and carbon tetrachloride (CT) were selected as target contaminants in this paper. Experiments were conducted to determine the effectiveness of zero valent iron on dechlorination reaction and reaction-affecting factors in different mixing conditions. The results show that selected iron scrapes were effective in the dechlorination of chlorinated aliphatics, especially for chlorinated alkanes, and dechlorination reaction was pseudofirst order. When PCE and TCE coexist, the reaction rate constant (K) was $0.0624 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ and $0.0357 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ respectively, showing the higher the chlorinated degree the quicker the reaction. When CT and PCE coexist, K was $0.1341 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ and $0.0129 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ respectively; compared with PCE, CT was degraded much more quickly and thoroughly giving an account of alkane was prior to alkene in dechlorination when at the same chlorinated degree. Either chlorinated alkanes or alkenes, their degradation half-lives were lower in monocompound condition than coexisting with other component.

Keywords: chlorinated aliphatics, zero valent iron, reductive dechlorination

地下水氯代有机污染已成为全球性的环境问题, 三氯乙烯 (TCE) 和四氯乙烯 (PCE) 是美国和日本地下水中检出率最高的有机污染物^[1,2], 在我国某些地区也存在同样的问题^[3]。1994 年 Gillham 等人提出零价铁还原性脱氯技术^[4], 到目前为止, 国外学者已作了一些相关研究^[5~10], 但他们多集中于纯度较高的电解质铁对单组分氯代烃的脱氯研究。实际地下水情况较复杂, 受单一氯代有机组分污染的情况较少, 故有必要研究多组分共存状态下各自的脱氯机理, 以推动该技术的实际运用。此外电解质铁的成本相对较高, 因此寻找一种廉价有效的替代

材料具有很强的实际意义。本实验选用四氯乙烯 (PCE)、三氯乙烯 (TCE) 与四氯化碳 (CT) 作为靶污染物, 以机械加工厂的生铁废料作为反应物, 对这种廉价易得的铁金属降解各组合的影响因素进行了研究。

1 试验方法

1.1 实验样品的制备

(1) 实验材料 自来水, 分析纯的四氯乙

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40072080, 40142009)
作者简介: 何小娟 (1976~), 女, 博士, 主要从事地下水有机污染恢复与治理研究。
收稿日期: 2002-04-25; 修订日期: 2002-07-01

烯、三氯乙烯和四氯化碳.实验样品由上述材料配制,含一定浓度的 PCE 与 TCE 的混合溶液、PCE 与 CT 的混合溶液、PCE 溶液和 CT 溶液.

(2)反应介质 机械加工厂的生铁废料,粒度为 20~40 目,实验前一个月用 5% HCl 洗 3 次,并用蒸馏水冲洗 5 遍后放入干燥器保存,BET 氮气吸附法测得比表面积为 2.87 m²/g.

1.2 实验方法、步骤及仪器条件

(1)实验仪器 恒温水浴振荡器;HP-6890 气相色谱仪;HP-7694 自动顶空进样器.

(2)实验方法 批试验,在一次批试验中用一定质量的零价铁作为反应介质降解氯代有机溶液,测定不同反应时间上各有机组分的浓度,以确定反应性能、速度、影响因素及降解半衰期.

(3)实验步骤 称 12.00g 铁于 120 mL 玻璃钳口瓶中,注入人工配制好的氯代有机溶液,聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴震荡器中,保持 20℃的恒温条件,隔一段时间取样测定.每个取样点设 3 个水样,其中一个瓶中无零价铁,为原溶液控制点;另 2 个均含铁,为反应的平行样.用气密型注射器抽取 0.5 mL 水样于 20 mL HP 顶空瓶中,用纯净水稀释至 1.0 mL 后快速用聚四氟膜封盖.用自动顶空方法进样于气相色谱仪上测定,方法的检出限为 0.05 μg/L.整个实验过程中每一步骤均快速完成以减少挥发性组分的流失.

(4)仪器条件 HP-6890 部分:进样口温度,160℃;色谱柱柱流量,1.0 mL/min;炉温,70℃;保留时间,10 min;检测器 ECD 温度,300℃^[11].顶空部分:瓶区,50℃;Loop,60℃;传输线,70℃;瓶平衡时间,10 min;注射时间,1.00 min;振摇时间,5 min;载气流量,约 30 mL/min.

2 实验结果与分析

2.1 PCE 和 TCE 混合溶液

根据上述实验方法与步骤得出 Fe⁰ 降解 PCE 和 TCE 混合溶液的测试结果(表 1).控制样测试结果显示混合溶液中各组分的 c₀ 值在整个反应过程中基本保持不变,PCE 从 2225 μg/L 降到 604 μg/L,TCE 从 2541 μg/L 降到 1220 μg/L.作 ln(c/c₀)-t 曲线(图 1 PCE),得

出 PCE 降解的回归方程 $c = 2247.71e^{-0.01786t}$,相关系数 R² 为 0.9894(n = 6),可见 Fe⁰ 对 PCE 的降解符合准一级反应动力学,这和国外的研究成果^[4,5,9]是一致的,反应速率常数 k = 0.01786 h⁻¹,并得出半衰期 $t_{1/2} = \ln 2 / k = 38.81$ h.根据 Gillham 等人的研究成果^[5],当铁的比表面积浓度 P_a 大于 0.078 m²/mL 时半衰期与 P_a 值成反比,反应速率常数与 P_a 值成正比,本次实验的 P_a 值为 0.287 m²/mL 符合这一情况.为和国外其他学者的研究成果作比较,把 k 和 t_{1/2} 均标准化到铁表面积浓度为 1 m²/mL 的状态下,得出标准化后的 $K = k / P_a = 0.0624 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, $t_{50-N} = P_a \times t_{1/2} = 11.14$ h.同理得出 TCE 回归方程 $c = 2582.42e^{-0.01025t}$,相关系数 R² = 0.9495(n = 6),反应速率常数 k = 0.01025 h⁻¹, t_{1/2} = 67.62 h, $K = 0.0357 \text{ mL} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, $t_{50-N} = 19.41$ h(图 1 TCE),Fe⁰ 对 TCE 的脱氯也是准一级反应.

表 1 Fe⁰ 降解 PCE 和 TCE 混合液测试结果/μg·L⁻¹
Table 1 Results of the mixture of PCE and TCE using Fe⁰/μg·L⁻¹

反应时间/h	c ₀ (PCE)	c(PCE)	c ₀ (TCE)	c(TCE)
0	2225	2225	2541	2541
1	2270	2293	2583	2700
8.25	2316	1932	2648	2422
24	2020	1358	2175	1790
48	2061	1033	2252	1698
72	2210	604	2316	1220

由此可见,当溶液中存在 PCE 和 TCE 2 种氯代烯烃时,零价铁颗粒对 PCE 的降解要比对 TCE 的降解快,后者的半衰期为前者的 2 倍之多,说明氯代程度越高反应的速率越快,Johnson 等人在研究单组分 PCE 和 TCE 溶液脱氯时也得到类似结果^[12],说明 2 种组分的共存并不改变脱氯的性能.对照实验(单组分溶液批试验)和国外学者研究结果列于表 2,从该表可以看出当溶液中存在 TCE 时对 PCE 的降解会造成一定的影响,这是因为 TCE 与 PCE 竞争零价铁提供的电子的缘故.从表 2 还可以看出本

实验所得 t_{50-N} 值比国外学者所得的大,这是因为实验选用的零价铁不同,本研究选用的是机械加工厂的生铁废料,国外学者选用的是电解质铁,且铁的粒度和纯度以及实验中对零价铁的预处理和保存方法也不一样.根据 Matheson 等人的研究结果^[7],反应速率实际上与铁的有效表面积成正比,所谓有效表面积指的是新鲜的铁原子表面,它能真正提供反应所需的电子.

铁经过酸洗后,因为条件所限所以未能完全避免铁的氧化,故可能在铁颗粒表面产生一些氧化物膜从而减少了有效表面积,另一方面选用的废料铁所含的其他杂质也多故铁颗粒表面上铁原子所占据的反应点位也少,所以在计算的时候把比表面积浓度当成有效表面积浓度这样就增大了半衰期的值.

2.2 PCE 和 CT 混合溶液

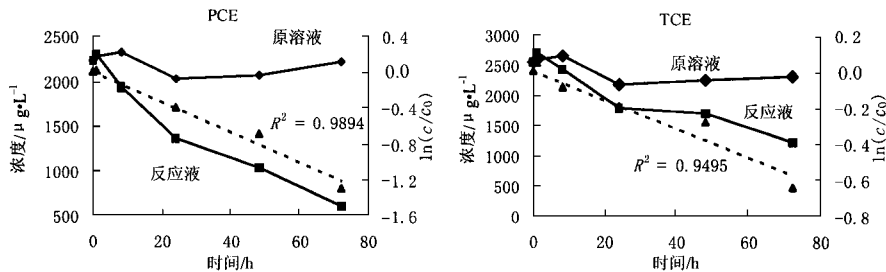


图 1 PCE 和 TCE 混合液中各组分的降解结果

Fig. 1 Degradation of the mixture of PCE and TCE

表 2 不同组合测试结果对比

Table 2 Comparison between different combination results

氯代脂肪烃	组分	$K/\text{mL}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	t_{50-N}/h	t_{50-N}/h
PCE	单独 PCE	0.0652	10.64	0.28 ^[5] , 0.33 ^[12]
	PCE 和 TCE 共存	0.0624	11.14	
	PCE 和 CT 共存	0.0129	53.62	
CT	单独 CT	0.1942	3.54	0.02 ^[5]
	CT 和 PCE 共存	0.1341	5.17	
TCE	单独 TCE			0.67 ^[5] , 1.78 ^[12] , 2.42 ^[13]
	TCE 和 PCE 共存	0.0357	19.41	

PCE 和 CT 混合溶液的测试结果见表 3. PCE 的原始浓度在 4100μg/L 左右,CT 的原始浓度在 2100μg/L 左右.反应进行 168h 后 PCE 的浓度降为 1835μg/L,而 CT 的浓度在 96h 就低于测试方法的检出限 0.05μg/L.作 $\ln(c/c_0)-t$ 曲线(图 2 PCE)后得出 PCE 回归方程为 $c = 3589.59e^{-0.00371t}$,相关系数 R^2 为 0.9333($n = 8$),反应速率常数 $k = 0.00371\text{h}^{-1}$, $t_{1/2} = 186.83\text{h}$,标准化后 $t_{50-N} = 53.62\text{h}$, $K = 0.0129\text{mL}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$.因 CT 浓度在 96h 时就低于方法的检出限,故对 CT 作线性回归时只取 96h 以前的 5 个点,回归方程为 $c = 2231.84e^{-0.03849t}$, $R^2 = 0.9777$ ($n = 5$),反应速率常数 $k = 0.03849\text{h}^{-1}$, $t_{1/2} = 18.01\text{h}$,标准化

后 $t_{50-N} = 5.17\text{h}$, $K = 0.1341\text{mL}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ (图 2 TCE).PCE 和 CT 的降解反应均为准一级反应,且零价铁对 CT 的降解远比对 PCE 的降解快且彻底,说明氯代程度相同时,烷烃的降解速率比烯烃快.这是因为在共轭效应和诱导效应的作用下氯代烷烃中氯离子的活性大于氯代烯烃中氯离子的活性^[14],故在反应中易争夺到电子.与相应的 CT 与 PCE 对照实验(表 2)作比较后发现,溶液中存在 PCE 时对 CT 的降解有一定的影响,反过来亦如此,这也是 CT 与 PCE 互相争夺电子的缘故.

3 结语

实验选用的废料生铁对有机氯代化合物的去除效果明显,尤其是对氯代烷烃具有较强的

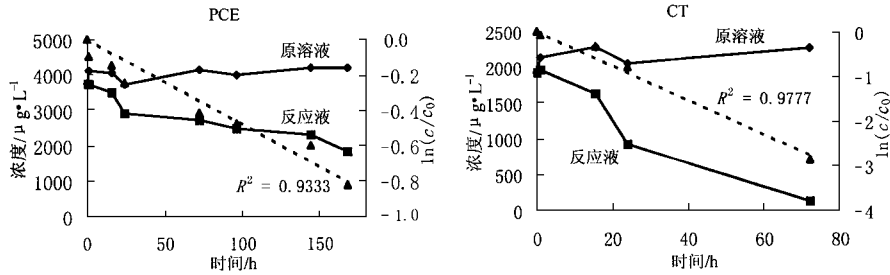


图 2 PCE 和 CT 混合液中各组分的降解结果

Fig.2 Degradation of the mixture of PCE and CT

表 3 Fe⁰ 降解 PCE 和 CT 混合液测试结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Results of the mixture of PCE and CT using Fe⁰/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

反应时间/h	c_0 (PCE)	c (PCE)	c_0 (CT)	c (CT)
0	3728	3728	1917	1917
1	4105	3724	2131	1954
15.5	4048	3496	2284	1627
24	3715	2903	2050	920
72	4125	2718	2275	130
96	3989	2473	2185	< 0.05
144	4182	2300	2295	< 0.05
168	4182	1835		

降解功能,且混合状态下各组分的脱氯反应均符合准一级反应动力学.对于相同氯代程度的 PCE 和 CT,烷烃的降解速率明显快于烯烃.对不同氯代程度的 PCE 和 TCE,氯代程度高的 PCE 比 TCE 脱氯快.在混合溶液中各组分在争夺电子时对其他组分的脱氯都产生一定的抑制作用,表现为此时各组分的半衰期均比其单独存在时的半衰期长,相对而言,CT 对 PCE 的影响比 TCE 对 PCE 的影响要大,可能原因是氯代烷烃氯离子活性大故竞争电子的能力强^[14].因此在实际应用中应考虑地下水实际所含污染物组分以及所选用铁对各组分的去除效率来确定铁的用量和达到处理要求所需的保留时间.

参考文献:

1 Shoemaker S H et al. Permeable reactive barriers. In: Rumer R R, Mitchell J K. Assessment of Barrier Containment Technologies. Baltimore Maryland: International Containment Technology Workshop,1995.301 ~ 353.

2 Sivavec T Met al. Redox-active media for permeable reactive barriers. In: International Containment Technology Conference, St. Petersburg, Florida, February 9 ~ 12,1997.753 ~ 759.

3 李海明,陈鸿汉,钟佐荣等.垃圾堆放场氯代脂肪烃对浅层

地下水的污染特征初步分析,地球科学,2002,27(2):227 ~ 230.

4 Gillham R W et al. Use of zero-valent metals in insitu remediation of contaminated ground water, in: Glendo, W G. et al.(eds), In Situ Remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies part 2,1994.913 ~ 930.

5 Gillham R W, O' Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. Ground Water, 1994,32:958 ~ 967.

6 Johnson T L, Tratnyek P G. A column study of geochemical factors affecting reductive dechlorination of chlorinated solvents by zero-valent iron, in: Glendo, W G. et al.(eds), In Situ Remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies part 2,1994.931 ~ 947.

7 Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. Environ. Sci. Technol., 1994,28:2045 ~ 2053.

8 Roberts A L et al. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. Environ. Sci. Technol., 1996,30:2654 ~ 2659.

9 Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰. Environ. Sci. Technol., 1996,30:66 ~ 71.

10 Gillham R W et al. Enhanced degradation of VOCs: laboratory and pilot-scale field demonstration. In: International Containment Technology Conference, St. Petersburg, Florida, February 9 ~ 12,1997.858 ~ 864.

11 章安安.挥发性卤代烃,水和废水监测分析方法指南(中册).北京:中国环境科学出版社,1997.270 ~ 286.

12 Johnson T L et al. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, Environ. Sci. Technol., 1996,30:2634 ~ 2640.

13 Liang L Y et al. By-product formation during the reduction of TCE by zero-valence iron and palladized iron, GWMR/Winter, 1997.122 ~ 127.

14 季鸿昆,吴骥陶,钟琦,陆文兴.有机化学(上).上海:上海科学技术出版社,1982.267 ~ 302.