

# 零价铁降解水中氯代烃的实验室研究

刘 菲,汤鸣皋,何小娟,黄园英,赵 静

(中国地质大学水资源与环境工程系,北京 100083)

**摘要:** 由于氯代有机溶剂的大量使用和使用氯气对饮用水消毒,致使四氯化碳(CT)和四氯乙烯(PCE)成为地下水和饮用水中常见的污染物.利用廉价铁屑对 CT 和 PCE 进行还原性脱氯,对其动力学过程进行初步研究,并对影响反应速率的因素进行探讨.结果表明,零价铁对氯代烃有明显的脱氯作用,相同氯代程度的烷烃和烯烃,烷烃的脱氯速度快,反应符合一级反应动力学方程,反应是准一级反应,反应速率受到传质速率即零价铁比表面积的影响.

**关键词:** 四氯化碳;四氯乙烯;反应速率常数;比表面积.

**中图分类号:** P641.3;X52 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1000—2383(2002)02—0186—03

**作者简介:** 刘菲(1969—),女,讲师,现为中国地质大学(北京)在读博士生,从事环境水化学的教学和科研工作. E-mail: liufei0315@sina.com

挥发性氯代有机化合物是重要的化工原料和有机溶剂,广泛的应用于化工、医药、制革、电子等行业.加上挥发性氯代烃还是饮用水氯气消毒的副产物,使其成为地下水和饮用水中最常见的有机污染之一<sup>[1,2]</sup>.许多氯代有机化合物具有“三致效应”(致癌、致畸、致突变)或可疑“三致效应”,是各国优先控制的污染物.因此对此类污染物污染的环境水体进行恢复处理已迫在眉睫.氯代有机化合物的种类很多,其中最常见的是三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE),它们是美国和日本等国的地下水中检出率最高的有机污染物<sup>[3,4]</sup>.随着工业化进程的加速,TCE 和 PCE 对地下水污染有着进一步扩大的趋势.由于 TCE 和 PCE 都为非混溶相液体,污染范围大,容易扩散,而且很难被生物降解,因而以 TCE 和 PCE 为目标污染物研究地下水中的氯代有机物污染有着明显的实际意义<sup>[5]</sup>.本文主要在实验室条件下,用零价铁作为反应介质的批实验方法,对脱氯效果和影响因素进行初步的研究.

## 1 实验方法

(1)实验材料.机械加工厂的生铁废料,粒径为

表 1 储备液用水的化学成分

Table 1 Composition of water prepared solution

| 组分                                       | F <sup>-</sup>  | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
|------------------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 0.32            | 20.84           | 7.60                         | 46.35                         | 125.5                         |
| 组分                                       | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup>  | Ca <sup>2+</sup>             | Mg <sup>2+</sup>              |                               |
| $\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 13.61           | 1.57            | 48.53                        | 28.07                         |                               |

表中数据用 DIONEX120 离子色谱测定.

20~40 目和 60~80 目,自来水,分析纯的四氯乙烯和四氯化碳.(2)实验仪器.恒温水浴振荡器;带 HP—7694 自动顶空进样器的 HP—6890 气相色谱.仪器条件: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℃<sup>[6]</sup>.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<sup>[7]</sup>.实验装置.用 120 mL 玻璃钳口瓶,带有聚四氟乙烯膜的瓶盖.(3)批实验程序.称 10.00 g 生铁放于钳口瓶中,将配好的氯代烃溶液缓缓注入瓶中<sup>[8]</sup>,封口.配置储备液用地质大学的自来水,其成分如表 1.将瓶放于往复式恒温水浴中振荡,每隔一定时间间隔取水样进行分析,每个取样时间点有 3 个瓶,一个不放铁只放原溶液作为控制样,另外两个瓶作为反应液做平行样.取样时,用注射器抽取瓶中液体 0.5 mL,用纯净水稀释到 1.0 mL,用自动顶空进样器进样于气相色谱上测定,方法的检出限为 0.05 μg/L.

2 实验结果与讨论

(1)零价铁(20~40 目)降解四氯化碳. 图 1a 是以四氯化碳为研究对象的批实验结果,四氯化碳初始质量浓度为 1 844  $\mu\text{g/L}$ ,从图中可以看到,随着实验的进行原溶液的质量浓度基本保持不变. 当  $t=71\text{ h}$  时,测定低于检出限 0.05  $\mu\text{g/L}$ ,该点不作为线性回归点. 相对质量浓度的对数值对时间作图<sup>[9]</sup>,进行回归,其  $r^2$  为 0.993 2 表明反应是准一级反应. 回归方程:  $y=-0.025\ 6x+0.020\ 8$ ,反应速率常数为:  $k=2.303\times k'=0.058\ 96\text{ h}^{-1}$ ,  $t_{1/2}=\ln 2/k=11.76\text{ h}$ . 通过对三氯甲烷的检测发现,三氯甲烷质量浓度逐渐上升,而通过对摩尔数的比较,与四氯化碳的减少又不是 1:1 的关系,说明除三氯甲烷外还有其他类型的降解产物如二氯甲烷等生成. (2)零价铁(60~80 目)降解四氯乙烯. 图 1b 是初始质量浓度为 3 225  $\mu\text{g/L}$  的四氯乙烯,通过在反应过程当中四氯乙烯和三氯乙烯的测定,四氯乙烯逐渐减少,120 h 时还有 662  $\mu\text{g/L}$  的四氯乙烯. 原溶液中有 14.5~15.1  $\mu\text{g/L}$  的三氯乙烯,属于溶液配置时四

表 2 Fe<sup>0</sup> (20~40 目)对不同起始质量浓度四氯乙烯的降解原溶液 PCE

Table 2 Degradation of different initial concentrations using Fe<sup>0</sup> (20~40 目)

| $t/\text{h}$ | $\rho_0/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho_1/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $t/\text{h}$ | $\rho_0/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho_1/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|--------------|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1            | 292                                      | 253                                      | 1            | 2 802                                    | 2 487                                    |
| 12           | 355                                      | 292                                      | 14           | 2 684                                    | 2 072                                    |
| 24           | 223                                      | 241                                      | 24           | 2 810                                    | 1 892                                    |
| 56           | 371                                      | 132                                      | 65           | 2 712                                    | 1 315                                    |
| 82           | 385                                      | 73.9                                     | 89           | 2 764                                    | 1 150                                    |
| 102          | 378                                      | 70.4                                     | 104.5        | 2 406                                    | 1 029                                    |

氯乙烯不纯带入的,但在反应过程中质量浓度基本不变,说明四氯乙烯的还原性脱氯过程可能不是逐级进行的,而是与反应介质一接触就在表面直接脱氯成二氯乙烯或一氯乙烯或乙烯、乙炔等,或者可能是三氯乙烯一经形成马上降解,这有待于以后完善测试方法进行中间产物的研究. 回归方程为  $y=-0.004\ 9x-0.123\ 5$ ,  $k=0.011\text{ h}^{-1}$ ,  $r^2=0.910\ 3$ ,  $t_{1/2}=36.23\text{ h}$ . (3)零价铁(20~40 目)降解四氯乙烯. 图 1c 初始质量浓度为 3 225  $\mu\text{g/L}$  的四氯乙烯,初始质量浓度与图 1b 相近但反应介质粒度不同,本实验中回归方程为:  $y=-0.002\ 8x-0.070\ 2$ ,  $k=0.006\ 4$ ,  $t_{1/2}=82.44\text{ h}$ ,  $r^2=0.953\ 5$ . 可以看出 60~80 目的零价铁比 20~40 目的零价铁反应速率大一倍,即半衰期短一倍. 这是由于随着粒度减小,比表面积增大,增加了反应介质与溶液的接触的机会,反应加快的结果<sup>[10]</sup>. (4)零价铁(20~40 目)降解不同起始质量浓度的四氯乙烯(表 2). 同一粒度的铁屑(20~40 目)对四氯乙烯的降解作用. 当原溶液质量浓度  $\rho_0$  为 292  $\mu\text{g/L}$  时,速率常数为 0.018 4  $\text{h}^{-1}$ ;当原溶液质量浓度为 2 802  $\mu\text{g/L}$  时,速率常数为 0.006 4  $\text{h}^{-1}$ . 前者是后者的 2.875 倍,但没有线性相关关系. 据分析应是由在相对浓的溶液中,反应介质上反应点位很快被占据而影响反应动力学<sup>[11,12]</sup>.

3 结论

(1)零价铁对氯代烃有明显的脱氯作用;(2)相同氯代程度的烷烃和烯烃,烷烃的脱氯速度快;(3)反应符合一级反应动力学方程,反应是准一级反应;反应速率受到传质速率即零价铁颗粒比表面积的影响;(4)零价铁对氯代烃的还原性脱氯是否完全,中间产物的存在和降解情况还有待于进一步研究.

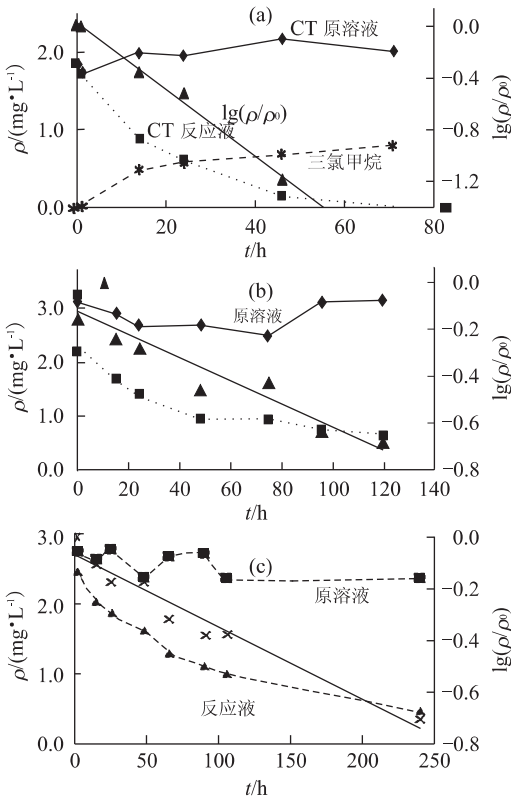


图 1 Fe<sup>0</sup> 降解 CT,PCE 曲线

Fig. 1 Degradation of CT, PCE using Fe<sup>0</sup>  
a. CT, 20~40 目; b. PCE, 60~80 目; c. PCE, 20~40 目

## 参考文献:

- [1] Shoemaker S H. Permeable reactive barriers [A]. In: Rumer R R, Mitchell J K, eds. Assessment of barrier containment technologies [C]. Baltimore Maryland: International Containment Technology Workshop, 1995. 301—353.
- [2] Sivavec T M. Redox-active media for permeable reactive barriers [A]. In: International containment technology conference, St [C]. Florida: Petersburg, 1997. 753—759.
- [3] Gillham R W. Enhanced degradation of VOCs: laboratory and pilot-scale field demonstration [A]. In: international containment technology conference, St [C]. Florida: Petersburg, 1997. 858—864.
- [4] Roberts A L. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2654—2659.
- [5] Gillham R W, OHannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. Ground Water, 1994, 32: 958—967.
- [6] 章安安. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 270—286.
- ZHANG A. Direction of analysis method for water and waste water [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997. 270—286.
- [7] GB11890—89 水质分析方法国家标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996. 173—180.
- GB11890—89 Collection of analysis method for water quality [S] Beijing: Standards Press of China, 1996. 173—180.
- [8] 刘菲, 王艳玲. 毛细管气相色谱法测定矿坑水中的苯系物[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(5): 529—531.
- LIU F, WANG Y L. Capillary gas chromatographic determination of mononuclear aromatics in mining drainage [J]. Earth Science — Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(5): 529—531.
- [9] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 2046—2053.
- [10] Muftikian R. A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water [J]. Water Res, 1995, 29: 2434.
- [11] Farrell J. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 514—521.
- [13] Orth W S, Gillham R W. Dechlorinate ion of trichloroethene in aqueous solution using  $\text{Fe}^0$  [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 66—71.

Laboratory Study of Chlorinated Hydrocarbons in Drinking Water Using  $\text{Fe}^0$ 

LIU Fei, TANG Ming-gao, HE Xiao-juan, HUANG Yuan-ying, ZHAO Jing

(Department of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Carbon tetrachloride (CT) and tetrachloroethene (PCE) are the common contaminants in groundwater and drinking water because the chlorinated solvents are used in very large quantities and chlorine is used to disinfect drinking water. This paper describes the reductive dechlorination reaction using cheap iron scrapes. It discusses its kinetic process and factors that affect reaction rate. The results show that the zero valance iron is effective to the dechlorination of chlorinated hydrocarbon and that the reaction of CT is faster than that of PCE. Reaction is pseudo first order and the reaction rate is affected by specific surface area.

**Key words:** carbon tetrachloride (CT); tetrachloroethene (PCE); reaction rate; specific surface area.