

零价铁用于水中氯代有机物还原脱氯的现状与发展

Status and Development of Zero – Valent Iron For Reductive Dechlorination of Chlorinated Organics

张 健¹ 孟昭虹^{1,2} 刘惠玲¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院 哈尔滨 150090);

(2. 哈尔滨师范大学地理科学学院 哈尔滨 150025)

摘要 综述了零价铁作为氯代有机物的发展状况,零价铁、纳米零价铁、含铁双金属体系及固定态双金属体系还原脱氯机理、应用现状、存在问题及其未来发展趋势。

关键词 零价铁 氯代有机物 还原脱氯

Abstract This review deals with the development process of zero – valent iron as reductive dechlorination agent of chlorinated organics, and the dechlorination mechanism, application status, existing problems, developing trend of zero – valent iron, nano zero – valent iron, iron bimetallic system and solid – state bi – metallic system are discussed.

Key words Zero – Valent Chlorinated Organics Reductive Dechlorination

1 引言

使用液氯消毒作为给水的重要净水工艺,因其具有杀菌效果好、使用方便、价格便宜等优点,在消毒工艺中被得到广泛的应用。氯消毒虽能控制水中大部分病菌,但氯也同时与水中的有机物结合产生氯代有机物,自 1974 年在自来水中发现三氯甲烷与他们的不良影响以来,对饮用水消毒副产物的去除一直是水处理领域的热门课题。饮用水加氯消毒副产物种类^[1]有:三卤甲烷,主要指三氯甲烷、溴二氯甲烷、二溴氯甲烷及三溴甲烷,其中三氯甲烷出现的频率最多,含量也最高。另外,氯化消毒副产物还有氯乙酸,氯代酮,氯代丙烯腈,三氯硝基甲烷等。这些物质具有很大的生物毒性,是“三致”物质,影响人类健康安全^[2]。因此,有机氯化物的去除技术决定着人类的饮用水处理技术的方向。

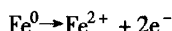
20 世纪 80 年代末,零价金属作为一种有效脱氯的还原剂开始受到人们的关注。其中零价铁由于其廉价无毒等优势被广泛应用^[3,4]。

对零价铁的研究经历了普通零价铁、纳米零价铁、含铁双金属体系以及固定态含铁双金属体系等阶段。

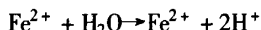
2 零价铁及含铁双金属体系还原脱氯机理

2.1 零价铁还原脱氯机理

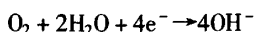
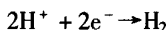
以氯代烃为例,水体中的氯代烃在 Fe 或者含铁的双金属体系中主要是发生的还原脱氯反应,基本原理主要是电化学反应。反应体系中铁作为还原剂发生氧化反应失去电子,而氯代有机物则获得电子,将氯原子以 Cl⁻ 的形式脱除,从而被还原。



同时 Fe²⁺ 还会和水发生如下反应:



阴极发生的还原反应:

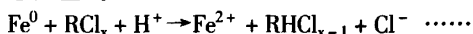


由于反应中存在着 3 种还原剂 (Fe⁰、Fe²⁺、H²),所以反应可能存在着 3 种反应^[5,6]:

(1) 金属直接发生反应 (或成为氢解)。氯代有机物在金属表面直接得电子:



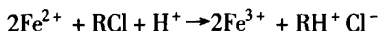
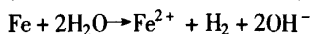
总反应式:



对于反应①,其标准电极电位为 $E = -0.44\text{V}$,

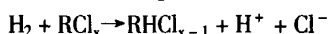
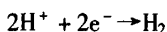
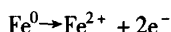
对于反应②,其标准电极电位在中性条件下位 +0.5 ~ +1.5V,反应是完全可能发生的。

(2)还原消除。铁腐蚀产生的 Fe^{2+} 具有还原能力,它可使得一部分氯代烃脱氯:



这种反应后来被 Deng 等^[7]通过加入与 Fe^{2+} 形成络合反应实际证明参与还原反应的数量有限。

(3)铁腐蚀过程产生的 H_2 还原:

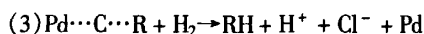
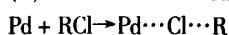
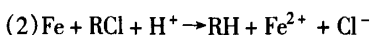
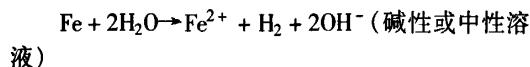
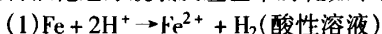


由于 Fe^0 被氧化释放出的两个电子优先被 H^+ 得到生成 H_2 ,说明 H^+ 的氧化性比强 RCl_x 。但从最后一步反应来看, RCl_x 是氧化剂, H^+ 是氧化产物,按照氧化还原理论,氧化剂的氧化性要强于氧化产物的氧化性, RCl_x 的氧化性又强于 H^+ ,二者互相矛盾。所以认为 H_2 还原机理不太可能。因此,整个反应主要发生的反应为氯代有机物在金属表面直接得电子的反应。另外,由于纳米铁颗粒具有巨大的比表面积,具有很强的吸附性能。因此,还有部分有机物被吸附。Clark 等^[8]在研究全氯乙烯(PCE)的降解时发现铁颗粒的吸附性能起到了很重要的作用。

2.2 含铁双金属体系还原脱氯机理

钯、镍、钨等金属都是良好的加氢催化剂,它们在氢的转移过程中起了重要作用。它们作为过渡金属均有空轨道,能与含氯有机物中的氯元素的 p 电子对或有双键有机物的 π 电子形成过渡络合物(如 $\text{Pd} \cdots \text{Cl} \cdots \text{R}$ 或 $\text{Ni} \cdots \text{Cl} \cdots \text{R}$),降低脱氯反应的活化能。目前研究用于降解有机氯化物含纳米铁金属的双金属颗粒,主要有 Pd/Fe 、 Ag/Fe 、 Cu/Fe 、 Ni/Fe 、 Au/Fe 、 Pt/Fe 等纳米双金属体系,纳米双金属体系反应活性很强^[9],反应速率比铁屑可以高出 1~2 个数量级。

最先将钯用于还原脱氯的是 Muftikian 等^[10]贵金属钯被证明是良好的加氢催化剂,钯的加入大大促进了还原脱氯的速率^[11]。金属铁则需几小时或几天,而钯/铁双金属降解氯代有机物仅需几分钟。钯/铁双金属体系的高反应性是由于存在 3 个反应步骤:(1) Fe 在水中的腐蚀产生了 H_2 ;(2) H_2 被 Pd 吸附并嵌入的晶格中形成强还原性物质 $\text{Pd} \cdot \text{H}_2$;(3) $\text{Pd} \cdot \text{H}_2$ 对吸附在 Pd/Fe 双金属表面的氯代烃(RCl)脱氯。纳米钯/铁双金属颗粒对氯代有机物催化还原脱氯反应基本历程如下:



3 零价铁的应用发展状况

近年,自从零价铁被发现能降解水中的氯代有机物以来,利用零价铁对氯代有机物脱氯还原的研究被应用到各个领域。

3.1 零价铁的应用

Sayles 等^[11]研究了 DDT、DDD 等有机氯农药的降解。实验结果表明零价铁可以有效的去除 DDT,20d 后转化率达 90%。该方法证明了零价铁对有机氯农药具有降解作用,但其降解时间较长。加入表面活性剂 Triton X-114 后可以明显提高 DDT 的转化速率。Hwa^[12]等利用零价铁在亚临界水体系统中对多氯联苯(PCBs)的还原脱氯进行了研究,对 Aroclor1260(12% 五氯联苯、42% 六氯联苯、38% 七氯联苯、7% 八氯联苯、以及 1% 的九氯联苯)处理 1~8h 后,发现高氯化度的有机物被还原为低氯化度的同系物,甚至可以继续脱氯,接近彻底完全脱氯,有效地降低 PCBs 的毒性。董玲玲等^[13]尝试在硝基苯生物厌氧降解过程中,添加零价铁实现电子催化与生代谢的协同作用,发现零价铁能够促进硝基苯的厌氧转化。赵艺等^[14]用单一零价铁能够对氯代苯酚还原脱氯,效率通常在 10%~25%。Barry K. Lavine 等^[15]人采用微分脉冲极谱法(DPP)对零价铁还原硝基苯芬做了研究。DPP 可以同时监测 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和硝基苯,提供研究铁腐蚀动力学原理的相关数据,从而研究被吸附有机物的降解机理。

3.2 纳米零价铁的应用

纳米零价铁具有纳米材料所具有的特点比表面积大,吸附能力强,由于其表面的键态和电子态与颗粒内部的不同,以及表面原子配位不全等将导致表面的活性位置增加,为氯代有机物的空化裂解起到了良好的催化作用^[16]。另外,零价铁颗粒的比表面积对氯代有机污染物的降解具有重要的影响^[17],即随着粒度减小,比表面积增大,增加了反应介质与溶液的接触机会,加快了反应速度。因此,降低颗粒粒度,增大比表面积是加快零价铁降解有机污染物的一个重要途径。研究表明,随粒子直径减小,表面原子占总原子的百分数急剧增加的同时,纳米粒子的表面积及表面也能迅速增大使得纳米铁材料具有优良的表面吸附和化学反应活性。

张选军等^[18]更是利用间歇试验对超声波/纳米铁协同降解氯代苯酚废水进行了研究,结果表明超声波/纳米铁协同对氯代苯酚的降解率较单纯纳米铁提高了 17.7~21 倍。为纳米铁和其他技术连用奠定了一定基础。

3.3 含铁双金属体系的应用

D W Elliott 和 Wei-xian Zhang^[19]借助重力把纳米级 Pd/Fe 双金属微粒注入被 TCE 和其它脂肪族氯化物污染的地下水中进行现场实验。尽管注入纳米级微粒的量较少,在 4 周的监测期限内 TCE 的还原效果却高达 96%。赵艺等^[14]在镍的催化作用下,零价铁对氯代苯酚的还原脱氯效率大大提高,降解率可以达到 70% 以上,从而达到降低氯代苯酚的毒性、增加可生化性的目的。

附载的金属在铁表面起到了很好的催化作用^[20],加速原电池反应,使体系中形成无数个微小的原电池,加速了铁失去电子能力,并降低了反应的活化能,使有机物在金属表面容易发生还原反应。此过程附载的金属并不被消耗。

3.4 固定态含铁双金属体系的应用

使用膜附载纳米颗粒,可以达到稳定固体颗粒提高反应活性的目的。Wu 等^[21]研究了醋酸纤维素膜载纳米镍/铁双金属体系对三氯乙烯的还原脱氯,发现反应后的溶液中存在大量铁离子,说明作为膜组成部分的铁颗粒大量溶于溶液中,导致膜的不连续性,因此该方法制备的膜载纳米镍/铁双金属体系不能被再生,另外释放的大量铁离子对溶液造成二次污染。

Xu 等^[22]通过浸涂法使聚丙烯酸(PAA)附着于聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面,将纳米镍/铁、钨/铁双金属颗粒分别负载在 PAA/PVDF 膜表面,由于 PVDF 微孔滤膜具有开放式的孔隙结构,孔径范围为 100~500 nm,所以有机物扩散到金属颗粒表面的扩散阻力很小,同时由于 PAA 的螯合作用,制备纳米金属颗粒的前驱物金属阳离子能够均匀地分散在膜载体表面,还原后即可获得稳定的纳米金属颗粒。金属离子与 PAA 中酸根的反应对于颗粒粒径的控制非常重要,两者之间的结合机理涉及离子交换、螯合作用和静电结合^[23]。利用膜载纳米镍/铁双金属颗粒或钨/铁颗粒对 2,2-二氯联苯(DiCB)和三氯乙烯(TCE)进行还原脱氯研究,结果表明三氯乙烯被纳米镍/铁双金属颗粒的降解途径是直接生成乙烷。

4 存在问题

普通铁粉修复技术受 pH 影响很大,反应也不够快,而且反应产物或铁腐蚀物易附在铁粉表面

阻止反应进行,因此要求必须有足量的铁粉投加量才能起到较好的处理效果。对某些含氯有机物脱氯效果较差,反应速度比较慢,造成脱氯不完全,还会生成其它含氯副产物,随着反应的进行,金属铁表面形成钝化层,使得铁的反应活性降低等局限性。

纳米金属铁颗粒可被地下水流有效传递,并长期保留在悬浮液中,因而可灵活应用于地下水和土壤污染的原位和异位修复^[24]。单一零价铁能够对有机氯化物进行还原脱氯^[2,5],但效率不高,在其他金属的催化作用下,零价铁对有机氯化物的还原脱氯效率大大提高,从而达到降低有机氯化物的毒性、增加可生化性的目的。

但纳米双金属颗粒在制备的过程中,其颗粒间有磁性的相互作用,颗粒间易产生团聚现象。将颗粒分散在固体支撑物上(如活性炭,金属氧化物,沸石或聚合物膜)会阻碍目标污染物扩散到金属颗粒表面。

5 前景展望

零价铁由于其经济实用性,作为氯代有机物的脱氯处理以及作为生物技术的前期预处理技术具有良好的应用前景,特别是由于纳米技术的日益成熟,含铁纳米双金属体系处理卤代有机物的效果更具有明显的优势,其良好的性能更适合于对地下水和土壤的原位修复。固定态含铁双金属体系应是未来发展的趋势,寻找良好的附载材料,提高载体的附载量将是研究者的主要目标。同时,筛选出廉价的金属,取代贵金属制作含铁的双金属体系,降低应用成本。在应用中要提高铁的反应效率并延长金属铁的使用寿命,彻底降解氯代有机物或避免产生有毒的氯代有机物。同时还应防止铁在还原脱氯时的流失,利用再生技术,使铁在环境中能够持久地发挥作用。

参考文献

1. 吴国权, 钱庆玲. 氯化消毒副产物及去除途径探讨[J]. 净水技术, 1996, 56(2): 29-33.
2. 吴德礼, 王红武, 马鲁铭. Ag/Fe 催化还原体系处理水体中氯代烃的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 3080.
3. Multikian R, Fernando Q, Korte N[J]. Water Res, 1995(29): 2434-2439.
4. Johnson T L, Scherer M M, Tratnyek P G. Environ. Sci[J]. Technol, 1996(30): 2634-2640.
5. 吴德礼, 马鲁铭, 徐文英, 等. Fe-Cu 催化还原法处理氯代有机物的机理分析[J]. 水处理技术, 2005, 31(5): 30-33.
6. Matherson L J, Tratnyek P G Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. Environ Sci & Technol, 1994, 28(12):

2045

7. Deng B, Burris D R, Campbell T. Reduction of vinyl chlorinated in metallic iron - water system[J]. Environ Sci & Technol, 1999, 33 (15): 2651.

8. Clark C J, Rao P S C, Annable M D. Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero - valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2003(96):78.

9. H. L. Lien, W. X. Zhang, Dechlorination of chlorinated methanes in aqueous solutions using nanoscale bimetallic particles, Environ. Eng [J]. ASCE, 1999, 125 (11): 1042 - 1047.

10. R Muftikian, Q Fernando, N Korte. A Method for the Rapid Dechlorination of Low Molecular Weight Chlorinated Hydrocarbons in Water [J]. Water Research. 1995, 29(10): 2423 - 2439.

11. Sayles G D, You G, Wang M, Kupferle M J, DDT, DDD, and DDE Dechlorination by zero - valent iron. Environ. Sei [J]. Technol, 1997, 31(12): 3448 - 3454.

12. Hwa KY, Bernd W W, Cheng I F, John G D, Chien M W, Reductive dechlorination of Polychlorinated biphenyls by zero - valent iron in subcritical water. Environ. Sei [J]. Technol. 1999, 33(8): 1307 - 1310.

13. 董玲玲, 吴锦华, 吴海珍, 等. 硝基苯类降解过程中 Fe^0 的促进作用[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 643 - 646.

14. 赵艺, 赵保卫, 许生辉. Ni - Fe 双金属对氯代苯酚催化还原脱氯的试验[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(4): 39 - 42.

15. Lavine B K, Auslander G, Ritter J. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment[J]. Microchemical Journal, 2001, 70(4): 69 - 83.

16. 芮延年, 刘文杰, 王明娣, 等. 高浓有机废水的纳米催化超声裂解处理. 中国给水排水[J], 2003, 19 (2): 64 - 66.

17. 王志远. 零价金属铁/锌以及双金属铁/钼、铁/银脱氯降解 γ -HCH, 1,2,3,4-四氯代二苯并对二恶英研究[D]. 中国科学院广州地球化学研究, 2006, 21.

18. 张选军, 戴友芝, 曹建平, 等. 纳米铁协同超声降解氯苯的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(8): 32 - 34.

19. D. W. Elliott, W. X. Zhang. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(24): 4922 - 4926.

20. 吴德礼, 马鲁铭. 氯代烷烃在 Fe - Cu 二相金属体系中的催化还原脱氯研究[J]. 净水技术, 2004, 23(3): 14 - 17.

21. L F Wu, S M C Ritchie. Removal of Trichloroethylene from Water by Cellulose Acetate Supported Bimetallic Ni - Fe Nanoparticles [J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 285 - 292.

22. J Xu, D Bhattacharyya, Membrane - based Bimetallic Nanoparticles, for Environmental Remediation: Synthesis and Reactive Properties[J]. Environmental Progress, 2005, 24(4): 358 - 366.

23. T C Wang, M F Rubner, R E Cohen. Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size[J]. Langmuir, 2002, 18 (8): 3370 - 3375.

24. 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(1): 93 - 99.

(上接第 3 页)

表 3 排放指标分配结果

序号	企业名称代号	总装机容量 / 万 MW	时段	排放基准值 (G) / g · (kWh) ⁻¹	K 值	排放配额 / t · a ⁻¹	备注
1	A	40	I	1.2	0.9	3187	—
		20	II	0.7	0.9	963	
			小计			4149	
2	B	5	I			0	属于淘汰机组
		10	I	1.2	1	1976	—
			小计			1976	—
3	C	3.6	I	1.2	0.9	425	—
4	D	3.6	I	1.2	0.9	472	—
5	E	2.4	I	—	—	0	属于淘汰机组
		40	II	—	0.9	1397	—
			小计			1397	—
6	F	4.9	I	1.2	0.9	454	—
		2.4	I	1.2	0.9	91	—
		2.4	II	0.7	0.9	128	—
7	G		小计			220	—
		2.4	I	1.2	0.9	450	—
		0.12	I	—	—	0	属于淘汰机组
10	J	120	II	0.7	0.8	3735	—
合计						13278	

6 结束语

排放绩效法是一种相对公正、合理的火电企业二氧化硫排放配额分配方法。本文在对沈阳市燃煤电厂调查基础上,结合“十一五”沈阳市二氧化硫减排工作要求,利用绩效法测算了各电厂“十一五”总量控制目标,为实施电厂二氧化硫总量管理提供了技术支持。

参考文献

1. 朱法华,王圣. SO_2 排放指标分配方法研究及在我国的实践[J]. 环境科学研究, 2005, 18(4): 36 - 41.

2. 阎寒冰,冯森,贾烁华,等. 利用排放绩效方法控制 SO_2 污染研究[J]. 山西电力, 2004, (5): 12 - 14.

3. 唐燕秋,陈佳,熊强,等. 重庆市基于排放绩效的火电行业二氧化硫总量控制研究[J]. 四川环境, 2006, 25(4): 22 - 24.

4. 张迎珍. 大气污染物总量控制方法的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(6): 40 - 42.