

利用零价铁去除四氯化碳的批实验研究

揣小明, 单爱琴, 刘敬武, 杨秀婧, 王爱宽

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008)

摘要:通过气相色谱的方法,利用廉价铁粉对水中四氯化碳进行还原性脱氯,对影响反应速率的因素(Fe^0 纯度和 pH 值)、反应产物以及可能的反应路径进行了研究和探讨。结果表明:(1)在实验范围内,pH 值对四氯化碳去除效果影响为 $\text{pH}=6 > \text{pH}=7 > \text{pH}=8 > \text{pH}=10$;(2)不同 pH 值条件下,四氯化碳与 Fe^0 发生作用的主要产物之一为氯仿;(3)四氯化碳的去除与氯仿的产生之间存在着一定的对应关系;(4) Fe^0 纯度和粒径对四氯化碳去除的影响:即 3# (Fe^0 纯度为 92%,40~60 目) $>$ 2# (Fe^0 纯度为 92%,20~40 目) $>$ 1# (Fe^0 纯度为 84%,20~40 目),即 Fe^0 纯度越高,粒径越小,四氯化碳的去除效果越好。研究的结果将为地下水四氯化碳污染的场地修复技术提供理论基础。

关键词: 四氯化碳;零价铁;去除速率

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0762-05

The Batch Experiment on the Removal of Carbon Tetrachloride by Fe^0

CHUAI Xiao-ming, SHAN Ai-qin, LIU Jing-wu, YANG Xiu-jing, WANG Ai-kuan

(School of Environment and Spatial Informatics, CUMT, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The factors that influence the reaction rate (Fe^0 purity and pH values), reaction products and the possible removal pathway of the reductive dechlorination of CT by using the cheap iron powers were studied and discussed with the method of gas chromatography. The result indicated the effect of pH value on the removal of CT followed the order: $\text{pH}=6 > \text{pH}=7 > \text{pH}=8 > \text{pH}=10$. The main product of the reaction between CT and Fe^0 was chloroform under different pH values, and there was some corresponding relationship between the removal of CT and the product of chloroform. The effect of the purity and particle size of Fe^0 on the removal of CT was 3# (Fe^0 purity:92%, 40~60 mesh) $>$ 2# (Fe^0 purity:92%, 20~40 mesh) $>$ 1# (Fe^0 purity:84%, 20~40 mesh), that is, the purer Fe^0 and the smaller Fe^0 size, the better the CT removal efficiency. The result of the research can provide theoretical basis for site remediation technologies of CT pollution in groundwater.

Keywords: carbon tetrachloride; zero-valent iron; removal rate

四氯化碳(CCl_4 , carbon tetrachloride, CT), 又称四氯甲烷,为无色、易挥发、不易燃的液体,具有氯仿的微甜气味^[1]。文献报道显示四氯化碳是可疑的致癌物质,能损害肝脏^[2]。在工业区附近四氯化碳是常见的地下水污染物,其毒性和危害引起了国内外很多专家的关注。该物质已被美国列为 129 种“水中优先控制污染物黑名单”之中,也被中国列入 68 种“水中优先控

制污染物黑名单”中^[3]。

CT 是一种难降解的有机污染物,国内外学者对其在厌(缺)氧条件下的转化进行了一些研究,1994 年 Gillham 等提出零价铁还原性脱氯技术^[4]。到目前为止,国内外学者已作了一些相关研究^[5-10];国外学者较多地选用纯度较高的电解铁粉,因为电解铁粉的去除效果明显,去除速率快,但是电解质铁的造价相对较高;而国内学者缺乏对零价铁(较低纯度)存在条件下四氯化碳去除机理的研究。因此,本文主要在实验室条件下,以 CT 为目标化合物,利用(较低纯度)零价铁和 CT 作为反应物,研究不同条件下 CT 的去除效果、反应产物及其可能的去除路径等。

收稿日期:2007-06-04

基金项目:国家自然科学基金项目(40373044);江苏省高等学校研究生创新计划项目(2005-70);中国矿业大学科技基金项目(2006B021)

作者简介:揣小明(1982—),男,河北唐山人,硕士研究生,研究方向为环境毒理及生态修复。Email:cxm2006@163.com

1 材料与方 法

1.1 实验材料

(1)反应介质($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): NH_4Cl ,0.32; KH_2PO_4 ,0.063; CaCl_2 ,0.063; Na_2CO_3 ,0.1316^[11]。(2)天津市津南区钟城铁粉厂生产的纯度为84%(20~40目)和92%(20~40和40~60目)的铁粉。(3)四氯化碳(徐州试剂三厂,分析纯)。

1.2 实验主要仪器及运行条件

(1)带G1888(Agilent)自动顶空进样器的6890N(Agilent)气相色谱仪。仪器条件:进样口温度,150℃;色谱柱柱流量,2 mL·min⁻¹;炉温,90℃;保留时间,6 min;ECD检测器温度,250℃。顶空部分:瓶区,40℃;Loop:85℃;传输线,105℃;瓶平衡时间,40 min;注射时间,1 min;振摇时间,5 min;载气流量,约60 mL·min⁻¹。(2)厌氧培养箱(3)摇床。

1.3 实验步骤与设计

(1)在厌氧培养箱中配制1:10的四氯化碳的甲醇溶液(W),隔夜放置以备用;(2)向实验瓶中加入270 mL的反应介质,并按如下对其进行设置:①取4瓶反应介质向其中加入一定量的W使其中CT的初始浓度为16.00 mg·L⁻¹,分别调节pH为6、7、8和10,并分别编号为0#A、0#B、0#C和0#D;②再取12瓶反应介质,对其进行如①操作后,分别向其中加入纯度

为84%(20~40目)、92%(20~40目)和92%(40~60目)的铁粉,并分别对其进行编号:纯度为84%pH为6、7、8和10分别编号1#A、1#B、1#C和1#D,纯度为92%(20~40目)pH为6、7、8和10分别编号2#A、2#B、2#C和2#D,纯度为92%(40~60目)pH为6、7、8和10分别编号3#A、3#B、3#C和3#D;(3)将所有样品用胶塞和铝盖密封,并放于25℃条件下振荡(转速为100 r·min⁻¹)反应;(4)取样测定:分别于1、2、3、4、5、30和45 d(部分)取样并用6890N(Agilent)自动进样气相色谱仪进行测定。

2 结果与分析

2.1 Fe⁰存在条件下不同pH对四氯化碳去除的影响

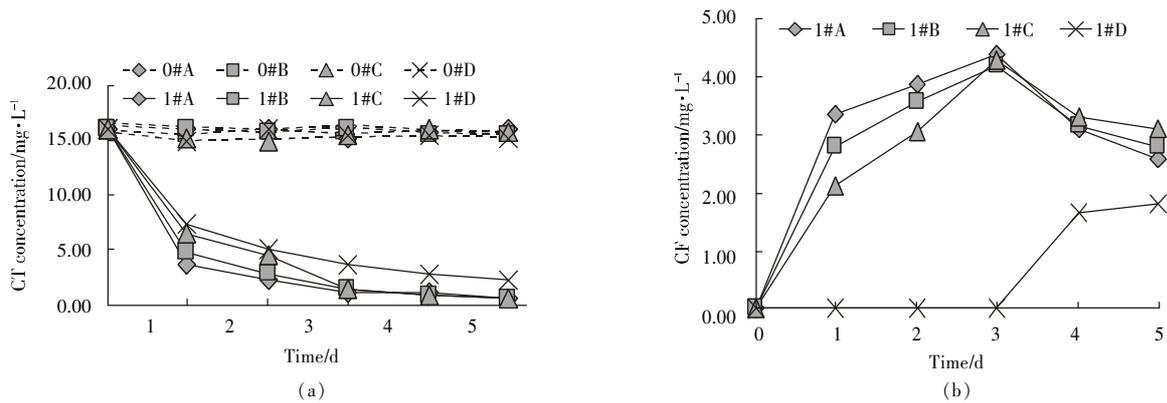
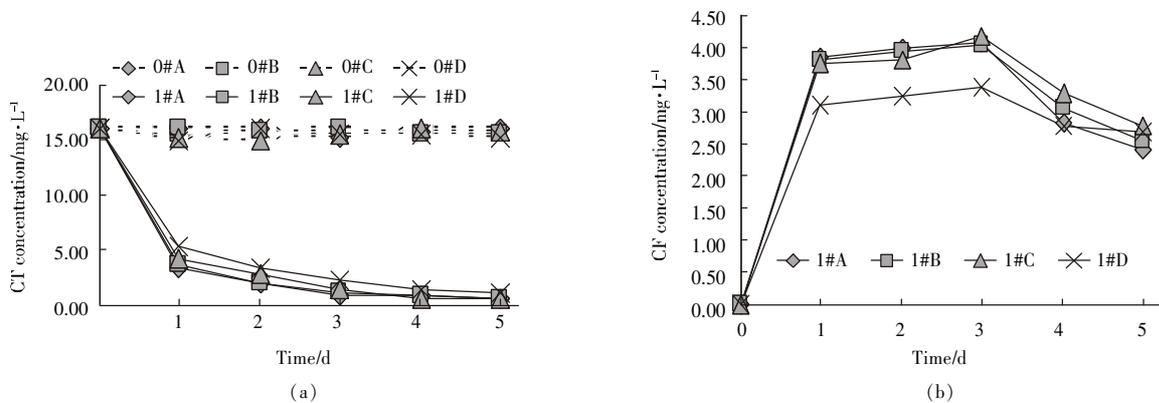
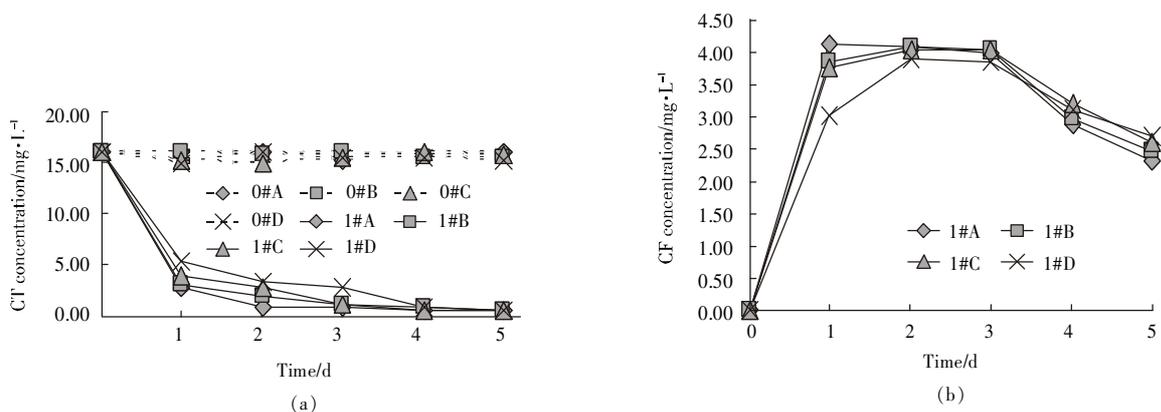
由图1、图2和图3可以看出,在相同(纯度和粒径)的Fe⁰存在的条件下pH值对四氯化碳的去除存在着相似的规律:第一,空白控制样品(0#A、0#B、0#C和0#D)中,四氯化碳的去除率均维持在一个较低的水平,说明了四氯化碳与反应介质之间不发生相互作用(或者说它们之间的相互作用很低,达到可以忽略的程度)。第二,pH值影响四氯化碳的去除速率,且在实验范围内对四氯化碳去除的好坏顺序为pH=6>pH=7>pH=8>pH=10。如,1 d(24 h)后,1#A(Fe⁰纯度为84%,20~40目;且pH=6)中四氯化碳的去除率为76.81%,而同一时刻,1#D(Fe⁰纯度为84%,20~40

表1 各样品中的CT(CF)浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 The concentrations of CT (CF) in the samples ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

| 编号 | 各样品中的CT浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | | | 各样品中(生成的)CF含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | | | |
|-----|--|-------|-------|-------|-------|-------|--|------|------|------|------|------|------|
| | 0 d | 1 d | 2 d | 3 d | 4 d | 5 d | 30 d | 1 d | 2 d | 3 d | 4 d | 5 d | 30 d |
| 0#A | 16.00 | 15.95 | 16.02 | 15.29 | 15.80 | 16.04 | 14.95 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 0#B | 16.00 | 15.93 | 15.64 | 16.04 | 15.42 | 15.63 | 16.15 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 0#C | 16.00 | 15.26 | 14.96 | 15.62 | 16.07 | 15.75 | 15.21 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 0#D | 16.00 | 14.85 | 16.13 | 15.44 | 15.52 | 15.25 | 15.78 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 1#A | 16.00 | 3.71 | 2.13 | 1.26 | 1.02 | 0.52 | 0.10 | 3.35 | 3.86 | 4.38 | 3.11 | 2.58 | 0.44 |
| 1#B | 16.00 | 4.83 | 2.74 | 1.35 | 0.73 | 0.48 | 0.10 | 2.77 | 3.55 | 4.16 | 3.12 | 2.78 | 0.48 |
| 1#C | 16.00 | 6.55 | 4.57 | 1.42 | 0.90 | 0.56 | 0.09 | 2.09 | 3.06 | 4.26 | 3.31 | 3.08 | 0.50 |
| 1#D | 16.00 | 7.28 | 5.11 | 3.64 | 2.71 | 2.29 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.68 | 1.80 | 1.18 |
| 2#A | 16.00 | 3.29 | 1.99 | 0.96 | 0.79 | 0.44 | 0.09 | 3.84 | 3.97 | 4.09 | 2.85 | 2.43 | 0.14 |
| 2#B | 16.00 | 3.74 | 2.08 | 1.13 | 0.83 | 0.52 | 0.09 | 3.78 | 3.96 | 4.05 | 3.08 | 2.53 | 0.20 |
| 2#C | 16.00 | 4.21 | 2.85 | 1.29 | 0.69 | 0.54 | 0.09 | 3.75 | 3.83 | 4.18 | 3.29 | 2.79 | 0.25 |
| 2#D | 16.00 | 5.35 | 3.51 | 2.36 | 1.51 | 1.03 | 0.10 | 3.10 | 3.26 | 3.40 | 2.77 | 2.71 | 0.63 |
| 3#A | 16.00 | 2.72 | 0.96 | 0.71 | 0.65 | 0.45 | 0.08 | 4.15 | 4.10 | 4.01 | 2.88 | 2.31 | 0.05 |
| 3#B | 16.00 | 3.21 | 1.95 | 1.10 | 0.73 | 0.49 | 0.08 | 3.83 | 4.08 | 4.04 | 2.98 | 2.45 | 0.13 |
| 3#C | 16.00 | 3.96 | 2.78 | 1.12 | 0.69 | 0.44 | 0.09 | 3.77 | 4.05 | 4.04 | 3.21 | 2.61 | 0.16 |
| 3#D | 16.00 | 5.25 | 3.29 | 2.76 | 0.91 | 0.48 | 0.10 | 3.02 | 3.90 | 3.85 | 3.09 | 2.71 | 0.35 |

注:-1为低于检测线。

图1 不同 pH 条件下各 Fe⁰(84%, 20~40 目)样品中的 CT(CF)浓度Figure 1 CT(CF)concentrations under different pH conditions in the Fe⁰(84%, 20~40mesh)samples图2 不同 pH 条件下各 Fe⁰(92%, 20~40 目)样品中的 CT(CF)浓度Figure 2 CT(CF)concentrations under different pH conditions in the Fe⁰(92%, 20~40mesh)samples图3 不同 pH 条件下各 Fe⁰(92%, 40~60 目)样品中的 CT(CF)浓度Figure 3 CT(CF)concentrations under different pH conditions in the Fe⁰(92%, 40~60mesh)samples

目; 且 pH=10) 样品中四氯化碳的去除率仅仅为 54.50% (见图 1a); 由此可以看出, 随着 pH 的增加, 四氯化碳的去除效率减少, 相应的, 产生的氯仿的量在减小。这很有可能是因为在 Fe⁰ 颗粒附近形成的铁的沉淀 (Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 和 FeCO₃ 等), 附着在 Fe⁰ 颗粒表面, 从而形成了保护层, 阻碍了 Fe⁰ 与 CT 进一步发

生反应造成的^[12]。第三, 不同 pH 值条件下, 四氯化碳与 Fe⁰ 发生作用的主要产物之一为氯仿 (这正与 Thibodaux 等研究中得到的结论相一致^[13])。如对 3#A (Fe⁰ 纯度为 92%, 40~60 目; 且 pH=6) 样品而言, 1 d (24 h) 后, 四氯化碳的减少量为 $8.62 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而同一时刻, 产生的氯仿的量为 $3.47 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由此可

以得出减少的四氯化碳中有 40.27% 转化为氯仿。第四, 四氯化碳的去除与氯仿的产生之间存在着一定的对应关系; 由图 1 b、图 2 b 和图 3 b 可以看出, 随着时间的延长, 氯仿的产生量开始阶段有所增加, 一段时间(3 d)后, 氯仿的产生量下降, 并且反应到一定时间(30 d)后, 氯仿的浓度就可以达到一个很低的水平。如 30 d 后, 3#A 中氯仿的浓度仅为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (见表 1)。分析其原因可能是氯仿与 Fe^0 之间亦存在着相互的作用, 但四氯化碳浓度较高时, 其氧化还原电位更高, 与 Fe^0 之间相互作用更剧烈, 因此氯仿的浓度有一个增加的趋势。随着四氯化碳浓度的降低, 氯仿浓度的增加, 当氯仿浓度达到一个相对显著的水平时, Fe^0 即与氯仿发生相互作用。第五, 在实验过程中, 有二氯甲烷产生(45 d 后, 3#A 中二氯甲烷的浓度为 $0.086 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 但并没有达到一个显著的水平。考虑其原因可能是由于二氯甲烷在产生的瞬间即参与了氧化还原反应。

综上, 可以推断出四氯化碳的可能去除路径为:



2.2 相同 pH 值条件下 Fe^0 的纯度和粒径对四氯化碳去除的影响

由图 4 可以看出, 不同纯度和粒径的 Fe^0 对四氯化碳去除的影响不同: 即 Fe^0 纯度越高, 粒径越小, 比表面积越大, 四氯化碳的去除效果越好(见图 4a, b), 同时生成氯仿的量亦越高。即 3# (Fe^0 纯度为 92%, 40~60 目) > 2# (Fe^0 纯度为 92%, 20~40 目) > 1# (Fe^0 纯度为 84%, 20~40 目)。且 Fe^0 纯度和粒径对四氯化碳降解的主要产物之一(氯仿)也有相当大的影响: 如图 4b, 1#A (Fe^0 纯度为 84%, 20~40 目; 且 $\text{pH}=6$) 与 3#A (Fe^0 纯度为 92%, 40~60 目; 且 $\text{pH}=6$) 相比较而言, 开始阶段, 3#A 产生氯仿的量比 1#A 要高, 说明 Fe^0 纯

度越高, 粒径越小, 比表面积越大, 与四氯化碳反应越剧烈, 而一段时间(2~3 d)后, 3#A 样品中氯仿的含量反而比 1#A 样品中的要低, 说明了 Fe^0 纯度越高, 粒径越小, 比表面积越大, 对与四氯化碳反应产生的主要产物之一的氯仿的去除效果也相应的越好。

3 结论

(1) pH 值影响四氯化碳的去除速率, 且在实验范围内对四氯化碳去除的好坏顺序为 $\text{pH}=6 > \text{pH}=7 > \text{pH}=8 > \text{pH}=10$ 。(2) 不同 pH 值条件下, 四氯化碳与 Fe^0 发生作用的主要产物之一为氯仿; 生成二氯甲烷的量在整个实验过程中都没有达到一个显著的水平。(3) 四氯化碳的去除与氯仿的产生之间存在着一定的对应关系。(4) Fe^0 纯度和粒径对四氯化碳去除的影响: 即 3# (Fe^0 纯度为 92%, 40~60 目) > 2# (Fe^0 纯度为 92%, 20~40 目) > 1# (Fe^0 纯度为 84%, 20~40 目)。即 Fe^0 纯度越高, 粒径越小, 四氯化碳的去除效果越好。

已有的研究表明, 在还原条件下, 四氯化碳有两种转化途径^[2]: ①氢解反应(生成氯仿), 这在本研究中已经得到充分的体现; ②双氯消去(形成不含氯的 CO 和 CH_4 等)。很明显地, 双氯消去这一反应路径是最有实践意义的, 因为虽然氢解反应对去除四氯化碳很有效果, 但其产物仍具有一定的毒性。因此, 本研究在探寻双氯消去是否存在和能否应用到四氯化碳的场地修复中等方面还需要进一步的研究。

参考文献:

- [1] 王小呈, 汤月明. 我国四氯化碳现状和出路[J]. 中国氯碱, 2003, 4: 20-23, 37.
- [2] 韩宝平, 朱雪强, 孙晓菲, 等. 某岩溶水源地四氯化碳污染途径研究[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(1): 61-65.
- [3] 刘永娟, 韩宝平, 王小英. 地下水四氯化碳污染现状与治理技术研究

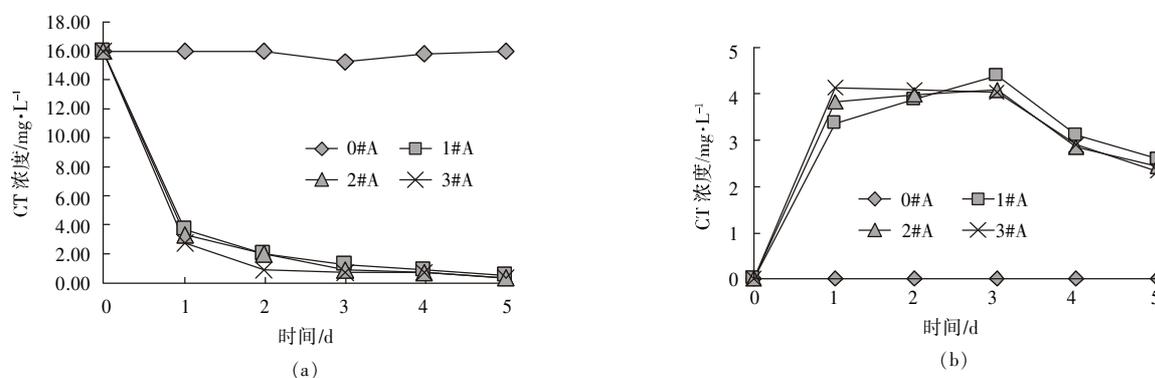


图 4 pH=6 时, 不同纯度 Fe^0 样品中 CT(CF) 的浓度

Figure 4 CT(CF) concentrations in the different Fe^0 purities samples when pH=6

- 进展[J].水资源保护,2005,21(2):5-8.
- [4] Gillham R W. Use of zero-valent metals in in-situ remediation of contaminated ground water[C]//Glendo W, G. et al. In Situ Remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies part,1994.913-930.
- [5] 何小娟,刘 菲,黄园英,等.利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验[J].环境科学,2003,24(1):139-142.
- [6] 吴德礼,马鲁铭,王 铮,等.零价金属及其化合物降解污染物的研究进展[J].环境科学动态,2005,2:32-35.
- [7] Schafer D, Kober R, Dahmke A. Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron experimental results and numerical simulation[J].*Journal of Contaminant Hydrology*,2003,65:183-202.
- [8] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*,1994,32:958-967.
- [9] Roberts A L, Totten L A, Arnold W A, et al. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals [J].*Environ Sci Technol*, 1996,30 (8):2654-2659.
- [10] Johnson T L, Scheres M M, Tratnyek P G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal [J].*Environ Sci Technology*, 1996,30(8):2634-2640.
- [11] 李惠娣,杨 琦,尚海涛.不同共代谢基质下四氯乙烯厌氧生物降解研究[J].环境污染与防治,2004,26(5):326-328,354.
- [12] Mariaa L T, Lizaberth C B. Effects of iron purity and groundwater characteristics on rates and products in the degradation of carbon tetrachloride by iron metal[J].*Environ Sci Technol*,2004,38:1866-1876.
- [13] R Boopathy. Anaerobic biotransformation of carbon tetrachloride under various electron acceptor conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 84:69-73.