零价铁修复土壤及地下水的 PRB 技术

Remediation of Contaminated Soil and Groundwater by Fe^0- PRB

胡丽娟　董晓丹　周　琪
(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室　上海　200092)

摘要　零价铁可渗活性栅(Fe^0- PRB)技术,被证明是一项修复由卤代烃、卤代芳烃和有机氯农药以及一些有毒金属(如铬、硒、铀、砷和锝等)引起的土壤及地下水污染的有效技术。本文介绍了零价铁还原脱氯的机理以及影响反应速率的因素;进一步讨论了国内外利用零价铁修复受污染土壤及地下水的研究现状和发展趋势。

关键词　土壤　地下水　修复　零价铁　可渗透活性栅

Abstract　The Fe^0 Permeable Reactive Barrier (PRB) is an effective technology for the remediation of soil and groundwater contaminated by chlorinated hydrocarbons, chlorinated aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and toxic metals such as chromium, selenium, uranium, arsenic and technetium. The reduction of chlorinated compound by zero- valent iron was discussed on the mechanism and the effects of the dechlorinated rate, as well as the study and progress of the remediation technics of contaminated soil and groundwater using zero- valent iron.

Key words　Soil　Groundwater　Remediation　Zero- Valent Ion　Permeable Reactive Barrier

土壤和地下水修复技术是现在环境领域研究的一个热点问题。脂肪烃和脂环烃的卤代化合物特别是氯代化合物如四氯化碳、氯仿、三氯乙烯和四氯乙烯被大量用作工业溶剂、金属除油剂、服装干洗等,是地下水中的典型污染物。卤代脂肪烃和卤代脂环烃具有环境持久性和三致性,严重影响了地下水的饮用安全。欧美国家对受污染地下水的修复作了大量的工作,主要采用焚烧、湿式氧化或臭氧氧化、抽提和活性炭吸收,但这些技术对于处理微污染的地下水成本太高。近年来正在积极研究的生物修复技术,存在着添加营养盐,生物安全性以及可能产生毒性更大的产物如氯乙烯等问题,也限制了其实用化。自 1994 年 Gillham 和 O´Hannesin[1]首次实地试验考察了零价铁对氯代有机物的还原性脱氯效果以来,零价铁脱氯技术以其成本低廉和处理效果好而倍受关注。但零价铁在环境中实际应用的一些不良表现,限制了零价铁技术的进一步发展,其改进成为该领域研究的新方向。

1　零价铁脱卤的机理及特征

1.1　还原反应机理

地下水体通常是厌氧条件,铁——水体系中可还原卤代有机物的还原剂主要包括:Fe^0、Fe^{2+} 和 H_2。当得电子后,卤代烃和卤代芳烃中的卤素脱落下来被氢取代,使卤代烃类或卤代芳烃类污染物转化为无毒的无机盐和易被生物降解的有机物。反应方程式[2]如下:

阳极半反应: $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

阴极半反应: $RX + 2e^- + H^+ \rightarrow RH + X^-$

总反应方程式: $Fe^0 + RX + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + RH + X^-$

其它可能的电子受体有 H_2O、O_2、H^+,反应方程式如下[3]

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

收稿日期: 2004- 06- 18

作者简介: 胡丽娟(1980-),女,湖南常德人,硕士研究生。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

$H^- + e^- \rightarrow H\ ad$

$H_{ad} + H^- + e^- \rightarrow H_2$

H_{ad} ——吸附在铁或其它金属表面的氢原子。

Fe^0 ——活性栅能有效地去除地下水中存在的硒、铬、铀、锝、钼等有毒有害重金属, 其机理[3]是通过还原沉淀过程使地下水中的 UO_2^{2+}、MoO_4^{2+}、TcO_4^- 和 CrO_4^{2-} 等离子以沉淀的形态与地下水相分离。

1.2　反应动力学特征

序批式和柱式反应器试验表明, 铁屑降解三氯乙烯(TCE)的反应式为拟一级反应, 反应速率常数与初始污染物浓度无关。不同研究者所采用的铁屑不同, 其所得反应速率常数相差很大。但是比表面积反应常数[4]平均为 $K_{SA} = (3.9 \pm 3.6) \times 10^{-4}\ h^{-1} m^{-2} L^{-1}$。反应速率与铁表面积密切相关表明脱氯反应在铁的表面进行。铁表面的还原脱氯有两种途径。一种是 Fe^0 直接把电子传递给吸附在铁表面的卤代烃; 另一种是利用铁还原水产生的 H_2 催化氢解脱氯, 铁表面凹凸活性点可以起到催化作用, 或者在铁表面添加另一种金属作为催化剂。

2　零价铁 PRB 技术和存在的问题

2.1　零价铁 PRB 技术

PRB(permeably chemical reactive barrier)即化学可渗透活性栅, 是一类原位修复受污染土壤及地下水的新型技术。目前, PRB 技术在构造上大致分为两种[5]: 一种为垂直型注入井和垂直型浸提井相结合的结构, 另一种为单一的水平型结构。其中, 垂直井或水平渗透墙的安装即填入用来处理污染物的化学活性物质, 目前, 主要采用挖 ——填技术和螺丝钻孔技术。不过, 挖 ——填技术只局限于在含水量较高、地下水埋深不超过 20m 的污染现场进行, 并且"污染斑块"及其污染扩流不能过大。零价铁 PRB 技术, 被证明是修复由卤代烃、卤代芳烃和有机氯农药以及一些有毒金属引起的土壤及地下水污染的有效技术。美国和加拿大已建立了 20 多处实地试验, 进一步研究实施该技术涉及的各项影响因素。

沟渠的开凿面与地下水流方向垂直, 沟渠中一般填弃有铁屑、胶态 Fe^0、双金属颗粒(Pd/Fe 或 Ni/Fe)、沙、碳粉、甚至一些微生物等, 形成可渗透活性栅。反应栅并不是要阻塞地下水, 相反需要保持反应栅的渗透率等于或大于含水土层, 防治地下水在反应栅处形成绕流。铁屑随时间腐蚀, 释放电子给有机氯污染物, 使其还原为相对无害的碳氢化合物。另外据报道[6]铁和硫化铁按一定比例混合比单独使用时, 脱氯速率快。

2.2　零价铁 PRB 技术实施存在的问题

填充铁的可渗透活性栅(Fe^0– PRB)的是一项应用前景广阔的原位修复技术。它能够修复多种污染物如有机氯、重金层, 且一旦注入后, 维护费用低, 二次污染小。但是这项技术仍然有很多待研究和改进的问题:

(1) 减小活性还原剂的粒径和增加活性点。

脱氯反应在铁表面进行, 因此增加比表面积和反应活性点可以加快反应速度;

(2) 在还原脱氯的过程中可能产生不易还原的毒性更大的氯代有机物;

(3) PRB 技术一般用于有地下水流的饱和污染层的修复, 受地下水流和开沟槽的深度限制。

3　研究动态

铁还原脱氯的速率随着氯原子的取代个数减少而减小, TCE 的初始脱氯反应速率很慢, 其中间产物 1, 1– 二氯乙烯, 1, 2– 二氯乙烯的降解速度更慢, 这就限制了对大量受污染水体的连续流处理。因此, 现在的研究方向在于发展快速、高效的处理方法, 主要集中于改善注入土壤中颗粒的组成、颗径和分布状态。

3.1　二元金属体系

在零价铁表面镀上适当比例的另一种还原电位高的金属[7]如镍、铜、钯等, 形成二元金属系统, 可增加铁表面的活性吸附点, 催化氢解反应, 从而大大提高零价铁对氯代烃的脱氯速率。

钯(Pd)吸氢能力是其自身量的 900 倍[8], 因

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

此钯是有效的氢化作用催化剂。研究表明, Pd/Fe 二元金属体系能快速、彻底的去除多种氯代有机物上的氯原子, TCE[6] 能被彻底的降解成乙烯和 CL^-。多氯联苯(PCBs)能被 Pd/Te 二元金属体系快速的完全脱氯形成联苯和 Cl^-[7]。制备 Pd/Fe 二元金属体系的钯可以是溴化钯、氯化钯、六氯钯酸钾、四氯钯酸钾、四水合六氯钯酸钠等含 Pd^{2+}、Pd^{4+} 的化合物, 其中六氯钯酸钾效果最佳[7]。但是由于钯的价格昂贵, 不利于其大量投入污染土壤中用于修复污染土壤和地下水。

镍是化工工业中常用的氢化催化剂, 且能控制铁的腐蚀速度。应位修复过程中要考虑活性粒子的反应寿命, 当所有的铁被腐蚀或被钝化, 颗粒就会失去活性。通常希望用于原位修复的修复剂满足低的腐蚀速度, 但有高的反应速率。研究[4] 发现通过改变 Ni- Fe 粉末中 Fe 和 Ni 的比例, 可以改变腐蚀速率或反应寿命, 同时仍能保持高的脱氯反应速率。

3.2　胶体颗粒

铁还原修复技术最初采用铁屑, 现在大多采用微米级铁胶体, 最新的研究[8] 报道了纳米级铁胶体的制备, 但现在纳米胶体的研究主要是陶瓷等非金属, 纳米金属的研究仍然较少。采用胶体铁可以大大提高铁在土壤中的扩散速度和脱氯速率, 减小了铁的用量, 并且可以通过直接注射来实施原位修复。直接注射纳米级的含活性还原剂铁或二元金属的液体可以用于饱和的或不饱和的污染层的土壤修复, 在没有地下水流经的情况下仍可实施。在注射物中加入表面活性剂可以降低活性还原剂的粘性, 使其更容易迁移到土壤的小孔中。

将活性铁粉分散在表面积大的非金属载体[4, 10] 上, 例如: 碳粉, 聚丙稀酸(PAA)。这些载体可能有助于有毒污染物的预富集, 给电子转移提供传导途径。通常载体用来固定金属颗粒, 提高比表面积。以碳和聚丙稀酸(PAA)为载体的金属粉末在水中永久保持悬浮态, 他们表面的负电性以及小的粒径有利于通过土或沙的填料柱。相比较, 未用载体的铁粉很快在水中接块, 且未渗透任何试验用土壤。

4　结论与展望

在我国, 土壤和地下水环境污染问题不可忽视。土壤及地下水中往往存在包括氯代烃、有机氯农药以及铬、砷和铅等污染物, 污染点也较分散。如采用传统的处理方法, 需要将地下水泵取, 而后集中处理。既需外加泵动力, 还需运输、清埋、管理; 运行费用相当高; 为使地面不致下沉, 有时还需进行倒灌, 故将大大耗费资金。相反, 零价铁可渗活性栅, 是一项经济、高效、安全的技术, 它克服了传统处理方法的许多弊病。我国有丰富的镍铁伴生矿, 更有利于发展 Ni/Fe 二元金属胶体。可以预料, 随着这一技术的不断完善以及在我国的成功应用和推广、必将给我国的环保处理技术带来新的希望。

参　考　文　献

1. Gillham R. W. and O'hannesin S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero- Valent Iron. Ground Water, 1994, 32(6): 958~ 967.
2. Leah J. Matheson. Paul G. Tratnyek. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Matal. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(12): 2045~ 2053.
3. Gould J. P. The Kinetics of Hexavalent Chromium Reduction by Metallic Iron. Water Res., 1982, 16(6): 871~ 877.
4. Bettina Schrick. Supported Metal Nanoparticles for The Remediation of Chlorinated Hydrocarbons. The Thesis of Doctor Degree of The Pennsylvania State University, 2002.
5. 周启星, 林海芳. 污染土壤及地下水修复的 PRB 技术及展望, 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(5) 48~ 54.
6. USP 5575927.
7. US5611936.
8. WO 0240410.
9. Carina Grittini, Mark Malcomson, Quintus Fernando, et al. Rapid Dechlorination of Polychlorinated Bipheyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System, Environ. Sci, Technol., 1995, 29(11): 2892~ 2900.
10. US2002151602

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net