

零价铁在渗透反应格栅应用中的研究综述

高振兴¹ 代维¹ 孙颖² 吴雨瑶¹

1. 中兵勘察设计研究院有限公司 北京 100053; 2. 曼迪匹艾(北京)科技服务有限公司 北京 100098

【摘要】可渗透反应格栅技术(Permeable Reactive Barrier, PRB)是20世纪末出现的一种地下水原位修复技术,是目前地下水修复研究领域中的热点。零价铁以其高效、低毒的特点成为PRB技术主要的反应介质之一。本文全面研究了零价铁在可渗透反应中的作用情况和对于PRB技术的作用状况,综合分析了PRB技术中零价铁的未来发展情况。

【关键词】可渗透反应格栅技术;零价铁;地下水污染修复

随着地下水处理研究工作的不断开展,可渗透反应强在此类处理中的应用也越来越广泛。零价铁是该反应发生中的主要介质,与其他反应介质相比,具有价格低廉、毒性较低且操作更加简单的优势,另外零价铁在反应中的应用不会产生二次污染。自上个世纪80年代开始,Sweeny等(Sweeny, 1979)和Gillham等(Gillham and O'Hannesin, 1994)对于零价铁水中有机污染及零价铁的应用在地下水原位修复中有非常显著的效果,随着相关研究的不断开展,零价铁在水体讲解中的应用能够有效降低氯代有机物的含量,且能够有效避免硝基芳香族、重金属、以及硝酸盐、高氯酸盐等的污染,能够有效提升环境治理效果。

1 零价铁在PRB中的应用机理

铁是地球上数量仅次于氧、硅以及铝第四大元素,这在资源量上得到了保证。其标准氧化还原电势 E_h^0 为 -0.44 V ,其性质比较活动,且还原能力相对来说比较强,能够将金属活动顺序低于铁的各类金属置换出来,同时能够促进氧化性较强的例子、有机物以及化合物的还原。

零价铁在水处理中应用机理可分为五种:

1.1 零价铁的直接还原作用

上述表述中明确指出,零价铁的还原性比较强,此化学特征是确保重金属离子还原的关键,反应发生过程中零价铁也会受到氧化。例如零价铁会与铬酸盐污染的地下水发生氧化还原反应,其反应方程式为:



谷静丽等(谷静丽 et al., 2012)在相关研究中指出:零价铁还原反应发生过程中能够有效还原铬、砷等废水中常见的元素,另可将氧化性较强的化合物或者离子还原为毒性更小的状态。偏酸性溶液中零价铁反应的发生能够促进染料的缓解,促进胺基有机物的还原,降低废水中的色度。

1.2 微电解作用

零价铁还原反应介质中焦炭和铁进行分组,铁的电化学性较强,碳变和铁能够构成原电池,其中的电解质溶液污水(pH为3~6),纯铁为阳极,碳和杂质为阴极,确保电极

反应的发生(张汉铭, 2010)。这种反应类型也就是氧化还原反应的一种延伸,但是这种方法在处理一些污染物是能达到很好的效果。张思相(张思相, 2008)在CLT酸染料中间体生产废水和气田水处理中将开发出的新型微电解填料进行应用。在试验中发现,新型微电解填料对中低浓度的CLT染料中间体废水、气田水的处理效率能够到达70%以上。

1.3 铁屑表面物理吸附作用

徐正香等(徐正香 et al., 2014)在相关研究中指出,铁屑在弱酸性环境中的表面活性也比较强,对于各类金属离子的吸附性也比较强,能够提升各类金属的去除效果,微碳离子能够对金属进行吸附。铸铁属于多孔性物质,其表面的活性比较强,在废水处理中能够确保对有机污染物的吸附,达到废水净化的作用,尤其是烟道灰等物质的加入能够对于染料起到显著的吸附作用。

1.4 混凝沉淀作用

铁腐蚀氧化反应发生过程中会产生较强混凝吸附作用的絮状 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,对于一部分污染物的去除有一定的作用效果。机理(3)与机理(4)其实是由零价铁到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 再产生沉淀的一整个过程的两个阶段。有些学者是将这两个机理总称为铁的沉淀作用。在这笔者将这一个过程细分为铁的吸附作用和沉淀作用,这样旨在便于大家理解这个过程中,铁及其离子所参与的反应和发挥的作用。

1.5 间接氧化作用

首先,零价铁与水中的 H^+ 和溶解氧发生氧化还原反应,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,然后 H_2O_2 在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 存在下反应生成氧化能力极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$,其最活泼性较强,对于常规方法无法分解的有机物也有较强的分解性,一系列的自由基链式反应可与难降解物质发生,使其迅速氧化降解(Hong et al., 2011)。林光辉等(林光辉 et al., 2013)所进行的实验结果表明,在初始pH值为3.0、 Fe^0 投加量为 0.8 g/L 、 H_2O_2 投加量为 5 mmol/L 和反应温度 30°C 的条件下,反应60min后活性艳橙降解率达到96.2%。但是在运用此原理时,往往对反应条件和反应时间要求较高,暂不试用于较为封闭的可渗透反应墙技术。

2 零价铁在 PRB 中应用

2.1 零价铁处理重金属

地下水中主要的污染物为高价重金属的无离子。对于重金属处理的研究,无论是国际还是国内,都是开展最早、最全的。去除水中重金属离子研究效果较好的重金属离子有: Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 $Cr(III)$ ($Cr_2O_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-})、 TcO_4 。

表 1 能被纳米零价铁去除的重金属离子(温度:298.15K)

重金属离子	反应过程	标准电极电位(V)
Ba^{2+}	$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ba$	-2.912
Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0.763
Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0.403
Co^{2+}	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$	-0.280
Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0.230
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0.126
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0.340
Ag^{+}	$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	0.7996
Hg^{2+}	$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Hg$	0.851
$Cr(III)$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.230

表 1 结果分析可见,部分张鑫(张鑫,2010)认为由于 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 的标准电极电位与 Fe^{2+} 的标准电极电位相比较低或者较为接近,理论上分析来看,对于此类金属离子的分解效果较差,通过纳米零价铁粒子的吸附或这些离子与纳米零价铁表面的 OH^{-} 配合去除此类离子,生成微溶物,降低此类金属离子在水中的含量。另有研究中指出,纳米零价铁的表面吸附-配合机理去除的是标准电极电位更负于或与接近 Fe^{2+} 的标准电极电位的重金属离子,pH 值会影响到此类金属离子的去除,在实际污水处理时需要充分考虑环境的 pH 值。

张冀鄂等(张冀鄂,2011)在实验中发现利用铁碳微电解处理污染不严重可溶性染料(含铬印染废水)时脱色率可达 90% 以上;翟亚丽等(翟亚丽 et al., 2012)铁粉在铬污染废水处理中反应主要发生在铁粉表面,需要尽可能降低铁粉的直径,对 $Cr(III)$ 的去除效果越好,铁粉的利用效率越高;刘一源等(刘一源 et al., 2014)在实验中将初始 pH 利用 NaOH 调节至 5,纳米零价铁投加量为 10g/L,来处理冶炼废水(高浓度重金属及砷、高浓度氨氮、低 pH、高含盐量)。在反应 4h 后,砷、铜、锌、铅、镍去除率均达 99% 以上。

2.2 零价铁处理有机污染物

如今,地下水中的有机污染物因其有难降解、危害大等特点已经越来越得到研究学者们的重视。对于用零价铁作为反应介质来处理的有机污染物研究,近几年来学者们主要集中在以下几个方面:

(1) 氯代有机物。比如三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、

四氯化碳(CT)、六氯乙烷、五氯苯酚、三氯甲烷(CF)、多氯联苯(PCBs)等。

杨双等(杨双 et al., 2014)研究证明:零价铁/厌氧微生物联合体系在三氯酚负荷为 112.1 $\mu\text{mol/g}$ 、进水 pH 为 6.0 及持续运行 43 天条件下较完全地将 2,4,6-TCP 降解为苯酚。德国柏林工业大学的 Weber(Weber A. et al., 2013)等人利用反应传递模型研究了利用零价铁组成的渗透反应墙修复氯代烃污染地下水的过程,经研究发现修复效率受地质化学条件的影响,碳酸盐浓度的提高可以强化铁的厌氧腐蚀作用,可短时间内提高地下水修复效率。

(2) 硝基芳香族化合物。零价铁同样能还原降解硝基苯、2,4-二硝基甲苯(DNT)、硝基苯酚以及 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)等,硝基苯经过后会变为零价铁还原为苯胺。

苏燕等(苏燕 et al., 2012)通过硝基苯初始浓度为 311.5 mg/L,零价铁含量为 50 g/L 条件下,pH 值为 11.89 时的降解速率最小,pH 值为 7 其次,pH 值为 2.94 时,降解速率最大,零价铁还原硝基苯在酸性环境下的还原反应速度会有所加快,张瑞敏(张瑞敏,2013)随着复合材料投加量和载铁量的增加三硝基甲苯的去除率也会有所加大,与三硝基甲苯浓度的变化呈反比,在酸性环境之下,还原反应也有所增强,而碱性环境下,还原反应则会减弱,NZVI 能够将三硝基甲苯的硝基还原为氨基。

2.3 零价铁处理无机阴离子

目前,零价铁能够处理的地下水中的无机酸污染物主要集中在磷酸(PO_4^{3-})、高砷酸(AsO_3^{4-})、高氯酸(ClO_4^{-})、硝酸(NO_3^{-})等。

卜芳(卜芳,2011)在相关实验发现最适宜的高氯酸盐与 ZVI(零价铁)摩尔比为 1:10,pH = 6.5,此条件下高氯酸盐在 336 h 上除效率可达 81.9%;中性 pH 对于还原反应的发生有显著的促进作用。李松林等(李松林 et al., 2014)根据实验结果,得到以下结论:(1)当 PO_4^{3-} 浓度一定时,增加 NZVI 的投加量能增大 PO_4^{3-} 的去除率;(2)当 NZVI 投加量一定时, PO_4^{3-} 的去除率随 PO_4^{3-} 初始浓度的增加而减小;(3) pH 对 NZVI 去除 PO_4^{3-} 的影响较大,pH = 4 时 PO_4^{3-} 的去除率最大,升高或降低 pH,去除率均下降;(4) NZVI 去除 PO_4^{3-} 的能力大大强于 MZVI;(5) NZVI 主要通过吸附和化学沉淀的双重作用去除 PO_4^{3-} ,XRD 揭示了 PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} 反应生成磷酸亚铁沉淀($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)。高洪岩等(李钰婷 et al., 2012)试验结果表明,最佳铁氮质量比为 400:1,铁粉投入过多对硝酸盐的去除率没有进一步促进;活性炭的加入有助于零价铁(Fe^0)还原硝酸盐,降低反应后溶液中的 $NH_4^{+}-N$ 浓度,试验最佳的铁炭比为 1:2;溶液的初始 pH 值降低有利于硝酸盐氮的去除;硝酸盐氮初始浓度越大,反应的平均速率越高;升高温度和酸洗预处理,有利于提高硝酸盐的去除率;产物分析表明,试验过程中,去除的 $NO_3^{-}-N$ 含量中约 60% 以上转化为 $NH_4^{+}-N$, $NO_2^{-}-N$ 浓度很低。

3 零价铁介质在 PRB 中的发展趋势

从第一个用零价铁作为 PRB 反应介质的实验应用以来,国内外对于零价铁作为反应介质的讨论与研究已经达到一个新的广度和深度。随着各项研究的深入,在处理物种类以及机理等方面均有重大的突破。

首先,从处理污染种类上来看,ZVI 对于重金属的处理正向更快、更彻底、更少残留物的方向发展。ZVI 对于无机酸的处理效率和机理也逐渐提高和明了。如 NZVI 去除 PO_4^{3-} 的机理是吸附和化学沉淀的双重作用,XRD 揭示了 PO_4^{3-} 与 Fe_2^+ 反应生成磷酸亚铁沉淀 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。由于无机污染物种类多、难降解的特点,对于这一领域的研究必将持续发展下去。

其次,从反应介质本身上来看,零价铁粒径由粒状铁到微米零价铁、纳米零价铁。纳米零价铁颗粒具有优越的吸附性能反应活性和处理效率,表面积和表面能大。研究发现 (B.M. et al., 2004; Chuanbao and Weixian, 1997; Li et al., 2008), NZVI 对水中银、镉、铬、铜、镍、铅、锌等十余种重金属离子都具有很好的处理效果,且反应速率是普通铁粉的 30 倍之多。纳米铁在运行效率上有着巨大的优势,因此

广受关注。但是需要解决纳米铁材料成本高的根本问题,从而确保高效修复材料应用性的增强。

4 结束语

最后从多组分协同作用上来看,随着对零价铁研究的深入,与零价铁相关的催化剂越来越多,零价铁与其它处理技术组合使用成为复合介质也备受青睐。Fenton 试剂就是一种很经典的复合介质。比如零价铁 / 过硫酸盐体系。研究者发现,与 Fe^{2+} 相比零价铁 (ZVI) 的活化过硫酸根在无水处理中的应用效果更好, (Oh S.Y and D.S, 2014)。零价铁自身的还原性比较强,在该反应中能够同时起到过硫酸根的活化以及还原抑制作用。

笔者在调研了许多近期资料中看出,现在学者在研究反应介质处理地下水污染物时,往往都是选择单一的反应介质 (或体系) 去处理单一的目标污染物,从而得出处理目标污染物最优化的反应介质 (或体系)。但是在处理实地地下水修复时,被修复的水体中污染成分往往是复杂的,这就在遇到瓶颈: 如何选取最优的反应介质来使多组分污染的水体被高效的处理。相信随着各位专家学者研究的深入,零价铁反应介质体系会越来越系统、全面。

【参考文献】

- [1] B.M., G.A., S.R., K., H, C.. Adsorption of humic acid onto nanoscale zero-valent iron and its effect on arsenic removal. *Environmental Science & Technology*[J], 2004(41): 2022-2027.
- [2] Chuanbao, W., Weixian, Z.. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*[J], 1997(31): 2154-2156.
- [3] Gillham, O' H. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron. *GroundWater*[J], 1994(32): 958.
- [4] Hong, J., Lu, S., Zhang, C.. Removal of Rhodamine B under visible irradiation in the presence of $\text{Fe}^0, \text{H}_2\text{O}_2, \text{citrate}$ and aeration at circumneutral pH *Chemosphere*[J], 2011(84): 1542-1547.
- [5] Li, X., Cao, J., Zhang, W.. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zero-valent iron (NZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2008(47): 2131-2139.
- [6] Oh S.Y, D.S, S.. Treatment of diesel-contaminated soil by fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron. *Soil Sediment Contam* [J], 2014(23): 180-193.
- [7] Sweeny. American Water Works Association Research Foundation: Denver, Water Reuse [J], 1979(2): 1487.
- [8] Weber A., S, R.A., T, A.R.. Investigating dominant processes in ZVI permeable reactive barriers using reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*[J], 2013(151): 68-82.
- [9] 卜芳. 铁还原剂去除水中含氧酸盐的研究 [J]. 广东工业大学, 2011.
- [10] 李松林, 周文, 雷轰, 滑熠龙. 纳米零价铁去除磷酸盐机理研究 [J]. 四川环境, 2014(5): 13-18.
- [11] 李钰婷, 张亚雷, 代朝猛. 纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展 [J]. 环境化学, 2012(31): 1349-1354.
- [12] 林光辉, 吴锦华, 李平, 王向德, 杨波. 零价铁与双氧水异相 Fenton 降解活性艳橙 X-GN [J]. 环境工程学报, 2013(03).
- [13] 刘一源, 雷轰, 王伟, 滑熠龙. 纳米零价铁处理冶炼废水 [J]. 环境工程学报, 2014(10): 4234-4235.
- [14] 苏燕, 赵勇胜, 赵妍, 薄艳蓉, 王贺飞, 王玮瑜. 工业铁屑 (零价铁) 还原硝基苯影响因素研究 [J]. 中国环境科学, 2012(32): 1452-1455.
- [15] 徐正香, 刘岩, 方圣琼, 卞荣星. 零价铁法在废水处理中的机理及应用 [J]. 环境与发展, 2014(4): 34.
- [16] 杨双, 戴友芝, 杨基成, 胡维, 刘凯. 酸性条件下零价铁对 ASBR 降解 2,4,6-TCP 的强化效应研究 [J]. 工业水处理,

2014(8): 44-58.

- [17] 翟亚丽, 王兴润, 舒新前. PRB 技术修复铬污染地下水的试验研究 [J]. 环境工程学报, 2012(30).
- [18] 张汉铭. 内电解工艺在废水处理中的研究进展 [J]. 广东化工, 2010(37):118-119.
- [19] 张冀鄂. 用铁屑内电解法处理印染废水的实践 [J]. 应用技术, 2011(01): 57-58.
- [20] 张瑞敏. 限域于介孔孔道中的纳米零价铁对硝基芳香族化合物的还原性能 [J]. 南京理工大学, 2013.
- [21] 张思相. 新型微电解填料的开发及其在废水处理中的应用 [J]. 吉林大学, 2008.
- [22] 张鑫. 纳米零价铁去除水中重金属离子的研究进展 [J]. 化学研究, 2010(3): 98-99.
- [23] 谷静丽, 洪军, 李圣全. 零价铁还原和吸附去除水中污染物的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2012(35): 206-211.