科学通报 2009 年 第 54 卷 第 23 期: 3623 ~ 3629
专题: 纳米材料的环境应用及效应 论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

纳米铁颗粒物表征及其对 2, 4-二氯苯酚的脱氯降解性能

侯春凤[①②], 葛小鹏[①*], 周岩梅[②], 李一[③], 王东升[①], 汤鸿霄[①]

① 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;
② 北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044;
③ 钢铁研究总院纳米技术中心, 北京 100081
* 联系人, E-mail: xpge@rcees.ac.cn

2009-02-27 收稿; 2009-05-27 接受
国家自然科学基金(批准号: 20677073, 20537020)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB407304)资助项目

摘要 对纳米铁超细粉进行了透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X 光电子能谱(XPS)等结构表征, 并研究了其对2,4-二氯苯酚的吸附降解性能. 结果表明, 实验所用纳米铁超细粉呈核-壳型结构, 颗粒粒径为 30~40 nm, 其表面含有大量的 Fe_3O_4 钝化氧化层; 为去除纳米铁表面的钝化层, 提高其活性, 对其进行盐酸酸化, 探讨了酸化前后纳米铁在不同投加量下对2,4-二氯苯酚的降解去除情况. 实验发现, 活化前的纳米铁对2,4-二氯苯酚的去除主要为吸附过程, 活化后的纳米铁则能够迅速与 2, 4-二氯苯酚发生降解反应. 当铁的投加量为 150 mg 时, 反应溶液中可检测到苯酚、2-氯酚、4-氯酚等降解产物的出现, 说明纳米铁对 2,4-二氯苯酚的降解主要为脱氯反应.

关键词
纳米铁
2, 4-二氯苯酚
降解
脱氯

自从Gillham和O'Hannesin[1~3]提出金属铁屑可以用于地下水的原位修复以来, 用金属零价铁去除水体或土壤中的有机污染物的研究已有较多报道. 在这些研究中, 纳米零价铁受到了更多的关注. 大量的研究表明, 纳米铁颗粒与传统的铁颗粒相比对有机污染物的降解速率更大, 活性更高[4~11]. 纳米铁具有较高反应活性的原因主要为: (1) 由于具有纳米级的小尺寸, 比表面积较大[4]; (2) 表面活性高; (3) 易分散, 在水溶液中轻度搅拌条件下即可保持悬浮状态, 在悬浮状态可以稳定地保持 6~8 周[5]. 金属铁虽然能够有效地使有机氯化物脱氯, 但也面临着以下挑战: (1) 金属铁对某些氯化物的反应活性较低, 反应速度较慢, 造成脱氯不完全, 还会生成其他含氯副产物; (2) 随着反应的进行, 金属铁表面可逐渐形成金属氢氧化物或碳酸盐钝化层, 使铁的反应活性降低[4]. 因此, 对金属铁进行活化或选择有效的催化剂制备双金属纳米颗粒是改善和提高其对氯代有机污染物反应活性的有效方法, 也是金属零价铁的研究热点之一.

在氯代有机污染物中, 氯酚类化合物由于其本身芳环结构和氯取代原子的存在而具有很强的抗降解能力. 其中, 2,4-二氯苯酚是合成农药如除草醚(Nitrofen)、2, 4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)及其衍生物、伊比磷及医药硫双二氯酚等的中间体, 同时还用于制造防蛀、防腐和种子消毒的某些甲基化合物等. 大量的 2, 4-二氯酚在其生产及使用过程中进入环境, 给自然环境, 尤其对水体和土壤造成了严重污染. 美国环保署(EPA)和中国环境监测总站公布的优先污染物名单中 2, 4-二氯苯酚均被列为近期的控制对象.

本文选取钢铁研究总院纳米技术中心生产的羰

引用格式: 侯春凤, 葛小鹏, 周岩梅, 等. 纳米铁颗粒物表征及其对 2, 4-二氯苯酚的脱氯降解性能. 科学通报, 2009, 54: 3623~3629
Hou C F, Ge X P, Zhou Y M, et al. Characterization of nanoscale iron and its degradation of 2, 4-dichlorophenol. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-009-0676-3

基铁纳米超细粉为研究对象, 利用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X 光电子能谱(XPS)等测试技术手段对其结构组成进行了分析表征, 并使用盐酸对其进行活化, 探讨活化前后纳米铁对 2, 4-二氯酚的降解去除性能, 采用高效液相色谱仪(HPLC)检测 2, 4-二氯苯酚的降解以及产物的生成情况.

1 材料与方法

(ⅰ) 主要试剂与仪器. 2,4-二氯苯酚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 纳米铁超细粉, 来自钢铁研究院纳米技术中心, 由羰基铁经加热分解, 在 N_2 保护气氛条件下气相沉积而成; 苯酚标准物质溶液(中国计量科学研究院), 甲醇(分析纯, fisher 公司, 美国), 娃哈哈纯净水(娃哈哈集团有限公司).

透射电子显微镜(H-7500, Hitachi 公司, 日本), D/Max-RC 型 X 射线衍射光谱仪(Rigaku 公司, 日本), X 射线光电子能谱仪(PHI Quantera, ULVAC-PHI, 日本), ASAP-2000 型比表面及孔径分布测定仪(Micromeritics 公司, 美国), 激光粒度仪(Mastersizer-2000, Malvern Co., 英国), 磁力搅拌器(90-2 恒温磁力搅拌器, 上海振荣科学仪器有限公司), 恒温震荡器(HZQ-C 空气浴振荡器, 哈尔滨市东明医疗仪器厂), 高效液相色谱仪(1525 二元高压梯度洗脱, Waters, 美国).

(ⅱ) 纳米铁的理化性能测试. 采用透射电子显微镜观测纳米铁的形貌, 测试前先将纳米铁超声分散, 然后在碳支架膜上制样, 风干后观测; D/Max-RC 型 X 射线衍射光谱仪检测纳米铁粉中的组分与结构, 扫描角度为 5~100°, 连续扫描, 衍射条件为 Cu 靶, 40 kV, 40 mA, 步宽 0.0330; 采用 N_2 吸附法以 ASAP-2000 型比表面及孔径分布测定仪测其比表面积及孔容孔径, 在测试之前样品分别在 90℃预处理 1 h, 在 350℃下预处理 3 h.

(ⅲ) 纳米铁的酸洗活化实验. 根据文献 [12]的报道, 使用盐酸酸洗将会导致铁量损失 15%左右, 因此在计算纳米铁的投加量时需将此部分损失考虑在内. 分别称取 1.15, 2.30 与 3.45 g纳米铁于三角瓶中, 加入体积比为 1∶100 的盐酸溶液, 然后于磁力搅拌器上反应 1 h. 反应完成后, 使用纯水洗涤多次, 以去除盐酸引入的氯离子. 洗净后定容至 200 mL总体积. 这样得到的纳米铁悬浮液浓度分别相当于 5, 10 和 15 g/L.

(ⅳ) 纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解实验. 分别称取 50, 100, 150 mg 的纳米铁超细粉于 40 mL 体积的样品瓶中, 各加入 20 mL 5 mg/L 的 2, 4-二氯苯酚溶液, 密封, 置于恒温震荡器上反应, 转速为 150 r/min, 分别反应 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 与 7 d. 在规定的时间取样, 并进行固液分离. 取上层清液于高效液相色谱仪检测 2, 4-二氯苯酚的去除降解与产物的生成情况. 同时, 进行平行与空白对照实验, 每一实验条件平行测定次数为 3 次.

移取 10 mL 已定容的活化纳米铁悬浊液于 40 mL 体积的样品瓶中, 加入 10 mL 10 mg/L 的 2, 4-二氯苯酚溶液, 密封. 然后置于恒温震荡器上反应, 转速为 150 r/min, 反应时间分别为 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 与 12 h. 在规定的时间取样, 并进行固液分离. 取上层清液于高效液相色谱仪检测 2, 4-二氯苯酚的去除降解与产物的生成情况. 同时, 进行平行与空白对照实验, 每一实验条件平行测定次数为 3 次. 活化后的纳米铁计算投加量分别为 50, 100 和 150 mg.

高效液相色谱仪实验条件为: Waters C18 色谱柱, 流动相配比为甲醇∶水=70∶30, 采用 Waters 2487 检测器, 检测波长为 280 nm, 手动进样.

2 结果与讨论

2.1 纳米铁的理化性质

形貌、尺寸与组成是影响纳米颗粒性质的重要指标. 为此, 本文对纳米铁进行了比表面积、TEM、XRD 与 XPS 分析表征.

(1) 纳米铁粉的形貌与比表面积. 图 1 为纳米铁的 TEM 图片. 由图可以看出, 纳米铁单个颗粒粒径范围为 30~40 nm; 颗粒之间团聚为链状结构的聚集体. 单个颗粒为核-壳状结构. 使用氮吸附法测定纳

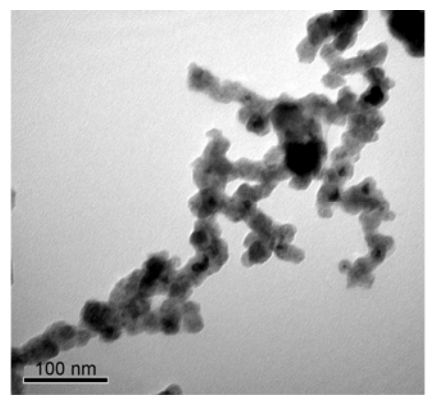


图 1 纳米铁的透射电子显微镜图片

米铁的比表面积为 7.075 m^2/g. 这一检测结果为纳米铁颗粒在自然团聚状态下的比表面积, 而普通铁粉的比表面积仅为 0.9 m^2/g[5], 比普通铁粉的比表面积高大约 7 倍左右.

(2) 纳米铁的颗粒粒径分布. 颗粒的粒径是影响颗粒性能的重要因素之一. 实验使用激光粒度仪测定了纳米铁在水中自然分散状态下的粒径分布, 如图 2 所示.

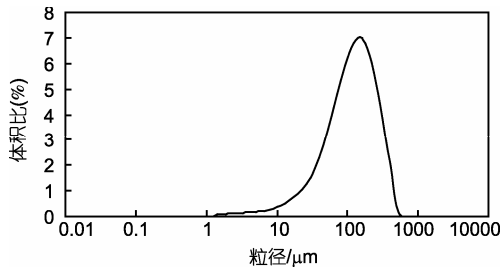


图 2 纳米铁在水中自然分散条件下的粒度分布

由图2可以看出, 纳米铁的粒度分布在1~1000 μm, 处于微米级范围内, 而由透射电子显微镜观测结果(图 1)表明, 纳米铁单个颗粒粒径则为 30~40 nm. 其主要原因是, 纳米铁单个颗粒处于纳米范围, 由于纳米颗粒的固有特性, 纳米铁极易团聚, 并呈现链状结构. 激光粒度仪所测的粒度, 应为团聚后的纳米铁颗粒尺度而非单个颗粒的粒径.

(3) 纳米铁颗粒的组成与结构. 为进一步了解由透射电子显微镜观测的纳米铁核-壳结构的组成, 对纳米铁超细粉进行了 XRD(图 3)与 XPS(图 4)的分析表征.

由 XRD 的测试结果可知(表 1), 在 5°~100°扫描衍射角范围内, 样品衍射峰所对应的 2θ 角分别为 30.5163°, 35.7186°, 44.5986°, 62.4379°, 64.9484°, 82.5928°. 对照铁的标准 PDF 卡片发现, 30.5163°与 35.7186°对应于 Fe_3O_4 111 晶面与 220 晶面的衍射峰;

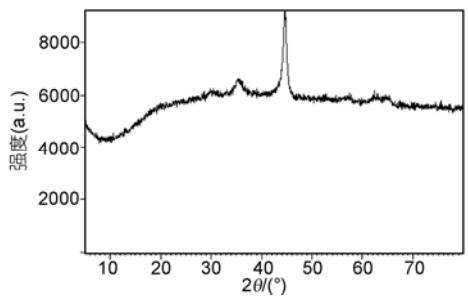


图 3 纳米铁的 XRD 谱图

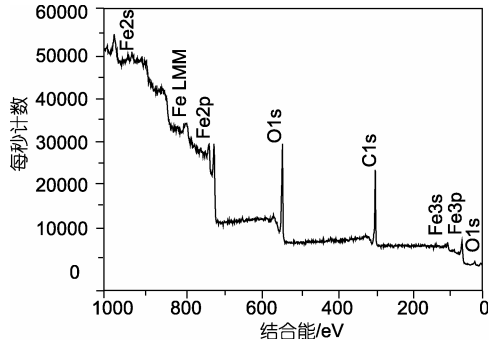


图 4 纳米铁的 XPS 全谱扫描

表 1 纳米铁的 X 射线衍射分析结果

衍射角(2θ)/(°)	半峰宽(2θ)/(°)	晶面间距/Å	相对衍射强度(%)
30.5163	1.5587	2.92944	5.94
35.7186	1.0391	2.51381	19.30
44.5986	0.1624	2.03175	100.00
62.4379	1.5587	1.48741	6.95
64.9484	0.7793	1.43585	9.32
82.5928	1.1088	1.16720	15.16

而 44.5986°, 64.9484°, 82.5928°则分别对应零价铁(Fe^0)的 110 (44.6732°), 200 (65.0211°)和 211 (82.3326°)晶面衍射, 表明纳米铁颗粒中存在零价铁 Fe^0 与 Fe_3O_4 两种组分. 结合 TEM 结果及纳米铁制备工艺可知, 纳米铁颗粒的表面壳层应为 Fe_3O_4, 核为单质零价铁(Fe^0).

由纳米铁的 XPS 检测结果可知, 纳米铁表面除铁外, 还含有大量的碳元素与氧元素, 3 种元素所占质量比约为 C∶O∶Fe=29.48%∶26.81%∶43.71%. 碳元素的存在可能是由制备过程引入的. 实验所用纳米铁的制备原料为羰基铁, 通过 CO 与铁在高温高压下反应, 生成五羰基铁油状物, 经低压分离后, 在高温下加热分解, 生成的零价铁采用气相沉积, 经退火防氧化处理而得到. 当温度为 200℃, 压力 200 bar (1 bar=10^5 Pa) 的条件下, 羰基铁的合成反应式如下: $Fe+5CO \rightarrow Fe(CO)_5$; 在 300℃, 1 bar 的条件下, 羰基铁则又分解为 Fe 和 CO: $Fe(CO)_5 \rightarrow Fe(s)+5CO(g)$. 因此, 除 Fe_3O_4 组分外, 纳米铁超细粉表面还含有大量的碳元素, 其较高的碳含量与纳米铁的生产制备工艺密切相关.

另外, 在 Fe 的 XPS 扫描图中(图 5), 对应于 Fe_3O_4 的 708.3 eV(Fe 2p3/2)和 721.8 eV(Fe 2p1/2)两个位置出现谱峰, 并且 Fe 3p 出现在 53.9 eV(图 4), 也属于

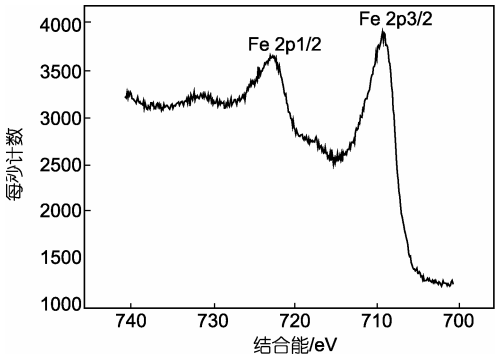


图 5 纳米铁的 Fe2p XPS 谱图

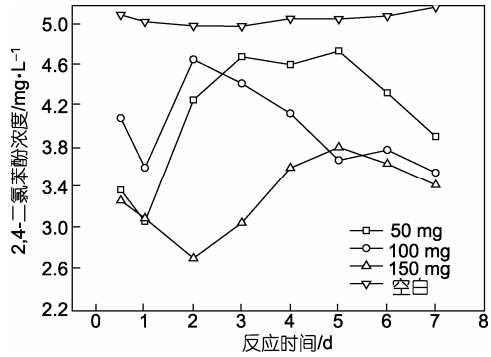


图 6 活化前的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的反应情况

Fe_3O_4的谱峰. 而在 Fe^0的 707 eV (Fe 2p3/2), 720.1 eV (Fe 2p1/2)和 53.2eV (Fe 3p)位置并未检测到谱峰出现. 这是因为 XPS 分析仅对颗粒表面微区进行检测, 其检测深度为 3~5 nm. 而纳米铁颗粒因其表面钝化氧化层较厚, 其 Fe^0核未能被检测. 由此也可以说明, 颗粒表面的氧化壳层厚度应大于 5 nm.

2.2 纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的吸附降解性能

为了充分探讨纳米铁的活性, 分别实验了活化前后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的反应去除情况.

(1) 活化前的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的反应情况. 图 6 和图 7 给出了在 3 种投加量下, 未经活化处理的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚吸附实验过程中, 2, 4-二氯苯酚的浓度及去除率随着反应时间的变化情况. 由图中可以看出, 在吸附实验过程中, 随着吸附时间的延长, 2, 4-二氯酚的浓度有一个明显的先降低后升高, 最后又缓慢下降的变化趋势. 3 种投加量下, 50 和 100 mg 纳米铁在吸附实验过程的初始阶段的 2~3 d 内出现上述先降低后升高的变化趋势, 而较高投量的 150 mg 纳米铁相应变化时间则明显延迟至 5 d 左右. 同时, 在整个实验时间范围(7 d)内, 高效液相色谱没有检测到降解产物的产生. 说明未酸化活化的纳米铁在 3 种投加量下对 2, 4-二氯苯酚没有降解作用, 其对 2, 4-二氯苯酚的去除主要为吸附作用.

上述实验现象与结果可以解释为纳米铁表面活性位点(边、角位原子等)与非活性吸附位点对 2, 4-二氯酚的吸附与脱附共存的竞争反应过程. 在吸附实验初始阶段, 2, 4-二氯苯酚首先被过量纳米铁表面的活性位点优先吸附, 非活性位吸附速度相对较慢, 两者存在一个竞争吸附与脱附相互转化等复杂反应过程. 因而在反应的初始阶段, 2, 4-二氯苯酚的浓度出现了明显的降低. 随着反应时间的延长, 脱附过

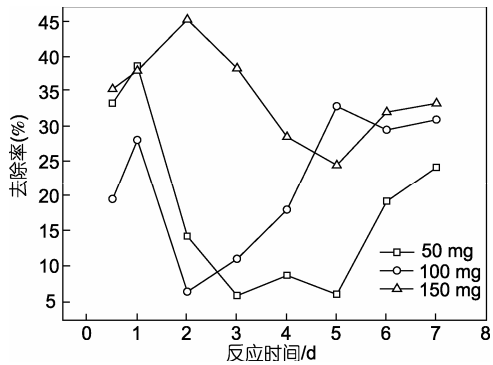


图 7 活化前的纳米铁在 3 种投加量下对 2, 4-二氯苯酚的去除率

程开始突显, 部分被吸附的 2, 4-二氯苯酚从纳米铁表面脱附下来, 此时检测到氯酚浓度的升高 [11]. 随着反应的进行, 吸附与脱附逐渐达到动态平衡, 2, 4-二氯苯酚的浓度又随着反应时间而缓慢下降, 最终趋于稳定. 在这种实验体系下, 纳米铁在 3 种投加量下对 2, 4-二氯苯酚的去除主要为吸附作用, 且去除率一般较低, 平均为 30%左右.

实验结果显示, 纳米铁对 2, 4-二氯苯酚有着较强的吸附能力. 根据吸附理论我们知道, 铁的比表面积, 孔结构以及碳元素的存在对吸附性能有着较强的影响. 由BET分析数据可知, 纳米铁颗粒的孔容与孔径分别为: 0.038 cm^3/g与 98.24 Å; XPS分析结果显示, 纳米铁的碳元素所占的质量比约为 29.48%. 由此推测, 由于孔径和碳元素的存在, 为纳米铁提供了非活性吸附位点 [13,14].

根据文献 [12,15,16], 纳米铁对氯代有机物的降解作用, 主要通过以下 3 种途径: (1) Fe^0直接电子转移; (2) Fe^0腐蚀后所产生的Fe^{2+}的电子转移带来的还原作用; (3) Fe^0-H_2O体系中的H_2的还原作用. 很多研究表明, 途径(1)在降解脱氯的过程中起主要作用;

途径(2)的降解脱氯作用则极其微弱; 而途径(3)只有在催化剂存在的情况下才起作用. 由前面纳米铁表征的部分数据可知, 纳米铁由组成核的Fe^0 与组成钝化层的Fe_3O_4 构成. 核-壳结构纳米铁的活性由组成核的Fe^0 的氧化过程起作用, 那么透过表面的氧化层进行电子与质量的转移传递过程将是影响氯代有机物降解速率的重要因素 [17]. 大量的数据表明, 钝化层的存在对纳米铁的活性具有阻滞作用; 除核-壳结构外, 纳米铁颗粒在溶液中极易团聚也是影响其活性的重要因素. 同时, 在该反应条件下, 反应过程中没有催化剂的存在, 因此, 第 3 种途径的降解不会发生. 而纳米铁的表面钝化层与微米级的颗粒状态, 又阻滞了第一降解途径的发生. 由以上分析可知, 本实验体系中纳米铁对 2, 4-DCP的去除主要由吸附过程引起.

(2) 活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解性能. 前面提到, 由于钝化层 Fe_3O_4 与团聚作用的存在, 降低了纳米铁的活性, 其对 2, 4-二氯苯酚的去除主要为吸附作用, 并且去除率较低. 为了克服这一缺点, 选择用 1∶100 的稀盐酸酸化处理来提高纳米铁的活性, 并探讨了活化后的纳米铁在 3 种投加量下的去除反应动力学.

根据Su和Puls[18]的实验结果, 酸化活化的缺点在于酸洗不仅导致纳米铁粉的损失, 而且在洗涤和干燥的过程中其氧化更厉害. 为了弥补这一缺点, 实验过程中称取过量约 15%(依据文献 [12]的结果)的纳米铁, 并且为防止氧化, 纳米铁经酸化、洗涤残余氯离子后, 不经干燥直接保存在纯水中定容, 以悬浊液状态使用.

大多数的研究表明 [18,19], 零价铁对氯代有机物的降解为准一级反应, 即$C = C_0e^{-kt}$, 其中C为反应体系中氯代有机物的浓度; C_0 为氯代有机物的初始浓度; t为反应时间; k为反应速率常数. 图 8 为在投加量分别为 50, 100 与 150 mg条件下, 活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解反应动力学曲线. 对 3 种投加量下的曲线进行准一级反应动力学拟合, 其降解速率常数k分别为 0.0599, 0.3222, 0.5066 h^{-1} (表 2), 由相关系数(R^2)的数值可以看出, 动力学曲线符合准一级反应动力学方程. 实验结果表明, 随着纳米铁投加量的增加, 反应速率逐渐增大. 在相同的反应时间内, 随着投加量的增大, 去除率也增大. 其中, 投加量为 100 和 150 mg, 在反应 12 h时, 2, 4-二氯苯酚的去除率均达到 99%以上(图 9).

表 2 活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解反应速率常数与相关系数

投加量/mg	50	100	150
速率常数 k/h^{-1}	0.0599	0.3222	0.5066
相关系数(R^2)	0.9654	0.9856	0.9798

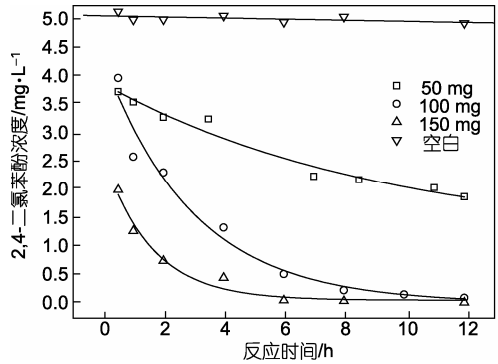


图 8 活化后的纳米铁在 3 种投加量下对 2, 4-二氯苯酚的降解反应动力学

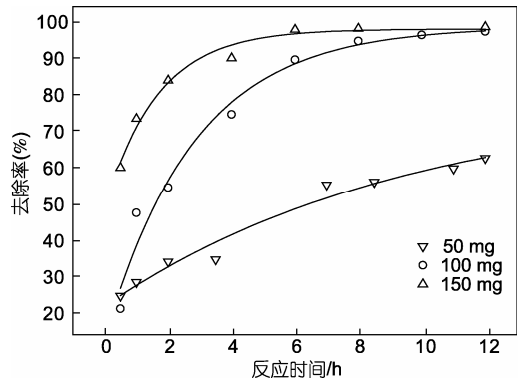


图 9 活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解去除情况

如图 10 所示, 投加量为 150 mg时, 活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解反应体系中检测到 2-氯酚、4-氯酚以及苯酚的出现. 其中, 2-氯苯酚与 4-氯苯酚的浓度, 在反应过程中一直保持在较低水平, 并没有在整个反应阶段都有检出. 根据文献 [20], 2, 4-二氯苯酚的脱氯降解途径有 3 种: (1) 脱去一个氯原子生成 2-氯苯酚或者 4-氯苯酚; (2) 脱去 2 个氯原子直接生成苯酚; (3) 2-氯苯酚与 4-氯苯酚继续脱氯生成苯酚. 2-氯苯酚与 4-氯苯酚并没有在整个反应阶段都能被检测出来, 且其浓度一直维持在较低水平, 表明这两种物质作为 2, 4-二氯苯酚脱氯降解反应过程的中间产物, 仍有可能继续发生脱氯反应生成苯酚. 检测到的苯酚浓度最大且有着不同程度的波动,

推测可能是由于 2-氯酚、4-氯酚及苯酚 3 种降解产物与 2, 4-二氯苯酚在反应体系中的吸附、降解竞争反应过程引起的.

图 11 为活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚脱氯过程中的反应物与产物的 HPLC 谱图. 其中, 保留时间在 4.70 min 处为苯酚的峰, 5.85 min 处为 2-氯酚峰, 6.80 min 处为 4-氯酚的峰, 10.62 min 处为 2, 4-二氯苯酚的峰. 与不进行活化的纳米铁相比, 2, 4-二氯苯酚的去除率明显增大, 且有降解产物出现, 说明纳米铁的活性得到了提高.

纳米铁对有机氯化物的去除降解过程主要为界面化学过程, 主要包括: (1) 有机物向纳米铁的转移传递; (2) 有机物吸附在纳米铁表面(其中包括活性位与非活性位吸附); (3) 有机物与纳米铁表面的活性位发生反应; (4) 反应后的产物从纳米铁的表面脱附并转移至溶液中. 纳米Fe^0 加到含有氯代有机物的溶液中后, Fe^0 原子和有机物分子都会发生界面上的扩散与迁移. 当溶液中的 2, 4-二氯苯酚分子扩散到纳米Fe^0 表面时, 首先发生吸附, 随后吸附的 2, 4-二氯苯酚分子与Fe^0 发生还原反应, 即 2, 4-二氯苯酚的降解过程. 酸化后的纳米铁的活性较高, 主要在于以下几方面的作用: (1) 酸对纳米铁表面的清洗作用; (2) 破坏纳米铁表面的钝化层; (3) 通过腐蚀作用增加纳米铁的比表面积; (4) 增加活性位的密度 [15~17]. 因此, 酸化后纳米铁的核-壳结构被破坏, 比表面积增加, 使得Fe^0 的电子与质量转移更易于发生, 从而加速了纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的界面降解反应进程.

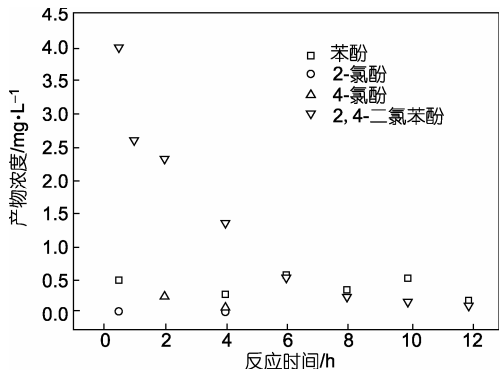


图 10 投加量为 150 mg 时, 活化后的纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的降解产物浓度分布情况

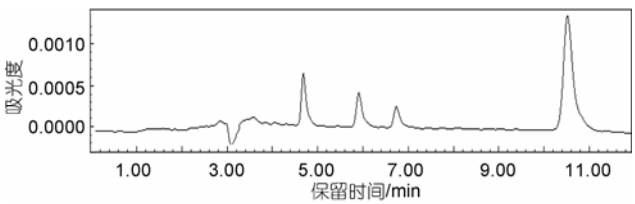


图 11 2, 4-二氯苯酚脱氯过程中的反应物与产物的 HPLC 谱图

3 结论

(1) 纳米铁超细粉为核-壳结构的纳米颗粒, 其核部分由 Fe^0 组成, 壳层由 Fe_3O_4 组成, 并含有较高比例的碳元素, 高含量碳元素的存在与纳米铁的生产制备工艺密切相关.

(2) 未经酸活化处理的纳米铁, 对 2, 4-二氯苯酚的反应主要为吸附过程, 其活性和去除率较低, 平均为 30%左右, 主要原因在于其表面钝化层的存在.

(3) 将纳米铁经稀盐酸活化后, 其对 2, 4-二氯苯酚的降解反应过程符合准一级反应方程. 在 3 种投加量条件下, 随着投加量的增加反应速率常数增大. 在降解反应过程中, 检测到降解产物 2-氯酚, 4-氯酚以及苯酚的出现. 其中, 苯酚的浓度最高.

参考文献

1 Gillham R W, O'Hannesin S F. Metal-catalyzed abiotic degradation of halogenated organic compounds. In: Proceedings of IAH Conference: Modern Trends in Hydrogeology. Hamilton, Ontario, 1992, May 10-13, 94—103

2 Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. Ground Water, 1994, 32: 958—967[DOI]

3 Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe. Environ Sci Technol, 1996, 30: 66—71[DOI]

4 Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. Environ Sci Technol, 1997, 31: 2154—2156[DOI]

5 Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. J Nanopart Res, 2003, 5: 323—332[DOI]

6 Lien H L, Zhang W X. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles. J Environ Eng, 1999, 125: 1042—1047[DOI]

7 Xu Y, Zhang W X. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 2238—2244[DOI]

8 Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. Colloid Surf A, 2001, 191: 97—105[DOI]

9 Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zero valent iron in a water/methanol solution. Environ Sci Technol, 2004, 38: 5208—5216[DOI]

10 Li F, Vipulanandan C, Mohanty K K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. Colloid Surf A, 2003, 223: 103—112[DOI]

11 程荣, 王建龙, Zhang W X. 纳米 Fe0 降解 2,4-二氯酚的影响因素及其机理. 中国科学, B 辑: 化学, 2007, 37: 82—87

12 Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methane by iron metal. Environ Sci Technol, 1994, 28: 2045—2053[DOI]

13 Burris D R, Campbell T J, Manoranjan V S. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system. Environ Sci Technol, 1995, 29: 2850—2855[DOI]

14 Allen-King R M, Halket R M, Burris D R. Reductive transformation and sorption of cis- and trans-1,2-dichloroethene in a metallic iron/water system. Environ Toxicol Chem, 1997, 16: 424—429[DOI]

15 Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. Environ Sci Technol, 1996, 30: 153—160[DOI]

16 Arnokl WA, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe0 particles. Environ Sci TechnoL, 2000, 34: 1794—1805[DOI]

17 Nurimi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. Environ Sci TechnoL, 2005, 39: 1221—1230[DOI]

18 Su C, Puls R W. Kinetics of trichloroethene reduction by zero-valent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. Environ Sci Technol, 1999, 33: 163—168[DOI]

19 Deng B, Burris D R, Campbell T J. Reduction of vinyl Chloride in metallic iron-water systems.Envirom Sci Technol, 1999, 33: 2651—2656[DOI]

20 Wei J J, Xu X H, Liu Y, et al. Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: Reaction pathway and some experimental parameters. Water Res, 2006, 40: 348—354[DOI]