



环境工程中的 纳米零价铁水处理技术

HUANJING GONGCHENGZHONG DE
NAMI LINGJIA TIESHUI CHULI JISHU

王向宇 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

环境工程中的纳米零价 铁水处理技术

王向宇 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2016

内 容 提 要

本书主要介绍了纳米零价铁及铁基双金属颗粒的合成和表征的基本技术,作者结合有效提高纳米零价铁活性、稳定性及迁移性的表面修饰、分散改性、绿色合成和固定化最新技术,分别介绍了纳米铁对水中各类污染物(包括氯代有机物、染料、抗生素等)的处理机制、反应机理和反应动力学模型修正理论。

本书可供从事环境科学与工程、材料工程、化学和化工等专业的师生使用,也可供从事相关领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境工程中的纳米零价铁水处理技术 / 王向宇著. —北京:
冶金工业出版社, 2016. 10
ISBN 978-7-5024-7332-7

I. ①环… II. ①王… III. ①纳米材料—应用—工业废水处理 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 236798 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 彭子赫

责任校对 禹蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7332-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2016 年 10 月第 1 版, 2016 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 10.25 印张; 199 千字; 153 页

45.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

近年来,随着纳米技术日新月异的发展,各种纳米材料被广泛应用于环境修复和污染净化领域,纳米零价铁还原技术是一门飞速发展的新兴环境修复技术,与传统的还原剂相比,纳米零价铁材料比表面积大、反应活性高、还原能力超强、处理效率高、速度快,可以制备成悬浮液直接注入受污染土壤和水中,因此在环境修复和水体净化方面,具有常规材料无法比拟的优势,已成为国际上环境修复领域炙手可热的研究方向之一。纳米铁技术在水污染治理方面是可以提供具有低成本、高效率解决方案的一项新技术,已受到越来越多的关注,其在环境保护和污染控制中的作用与贡献越来越突出,关于纳米零价铁技术的新理论、新技术及新方法层出不穷,因此,了解纳米零价铁技术的发展动态,加强对纳米零价铁材料的特性、制备原理及方法的学习,掌握纳米零价铁科技的最新前沿发展动态就显得十分重要。

纳米零价铁技术涉及知识面广,又具有很强的学科交叉性,在环境工程领域里的应用充满着学术方面的创新性及技术方面的挑战性。本书作者长期从事纳米零价铁技术及其在水处理方面的应用研究,本书提供了大量纳米铁及铁基双金属颗粒的制备方法、材料表征技术,探讨了有效提高纳米零价铁活性、稳定性及迁移性的表面改性技术、绿色合成技术、分散固定技术及其在催化还原去除水中各类难降解污染物方面的具体应用方法,具有很高的学术价值。

本书是作者基于对多年来从事环境功能纳米材料及水处理新技术研发科研成果,进行不断的总结提炼、修改补充及完善而成的。在撰写本书过程中,为获得前沿性的科技信息,作者阅读了大量国内外相关的文献资料及专著,力图将纳米零价铁技术及其在环境工程中的应用以条理清楚、结构严谨的专著形式奉献给广大读者。本书具有以下特色:

(1) 本书内容新颖,知识系统,重点突出。在阐述零价铁技术基础知识、基本理论的同时,注重纳米铁科技的研究进展及最新成果介绍,体现基本理论与研究实践相结合的特色。

全面系统地介绍了纳米零价铁材料和纳米零价铁技术在环境修复

和净化方面的各种最新研究进展与应用,内容涵盖纳米零价铁及铁基双金属颗粒的合成和表征的基本技术,结合纳米零价铁的表面修饰、分散改性、绿色合成和固定化最新技术,分别介绍了纳米铁对水中各类污染物(包括氯代有机物、重金属、染料、抗生素等)的处理机制、反应机理和反应动力学模型修正理论。

(2) 本书关于纳米零价铁技术的介绍由浅入深,循序渐进,同时兼具基础性和系统性,以适应相关专业背景的读者群。

本书反映了零价铁纳米材料的基本特点和最新研究进展,有利于读者对纳米零价铁技术新知识的学习、拓展及延伸。本书共7章,主要内容包括:第1章重点介绍了纳米铁的表面改性及其对水中污染物去除的研究进展及最新成果。第2章涉及以聚电解质、表面活性剂和聚合物修饰型纳米钨/铁双金属颗粒的制备及其脱氯性能。第3章主要介绍了新型纳米零价铁的绿色合成和改性技术。第4章主要介绍了绿茶合成纳米零价铁方法及其对水中染料的脱色。第5章主要介绍了对纤维素改性纳米零价铁的合成方法及其对染料的脱色降解。第6章主要介绍了负载型纳米零价铁及其含铁双金属颗粒降解氯代有机物研究。第7章主要论述纳米铁强化复合技术在水污染治理的应用。

(3) 本书图文并茂,结构清晰,理论联系实际。为了使读者能够对书中各章所涉及纳米零价铁技术内容有进一步深入了解,书中对重要的概念、材料表征结果、应用实例等内容,均配以大量丰富的图表、表征照片、谱图和示意图,同时所有引用的参考文献均注明出处,便于查阅。另外,为了便于阅读及掌握章节中的相关内容,本书中涉及的专业词汇及其缩写在附录中加以逐一说明。

本书的研究内容得到国家自然科学基金项目(No. 51368025)的支持,在此表示感谢!在编写过程中,作者阅读了大量的相关文献资料,同时参考本人所指导的研究生的论文,以及部分公开发表的研究成果,并在文中做了相应的引用标注,作者向本书中引用文献的所有作者表示深深的谢意!

因作者水平所限,写作时间仓促,书中不当之处,作者悉心接受各位专家同行和广大读者的批评指正。

作 者

2016年6月

目 录

1 纳米铁的表面修饰改性及其对水中污染物去除	1
1.1 纳米零价铁技术	1
1.1.1 零价铁脱氯技术机理	1
1.1.2 零价铁脱氯技术的应用	2
1.1.3 纳米铁脱氯的应用进展	4
1.1.4 双金属颗粒对氯代有机物的催化还原脱氯技术	5
1.2 纳米铁的制备方法	6
1.2.1 物理法制备纳米铁	8
1.2.2 化学法制备纳米铁	8
1.3 纳米铁的改性技术研究进展	9
1.3.1 物理辅助法	9
1.3.2 化学添加剂法	10
1.4 纳米铁降解水中污染物的影响因素	14
1.4.1 污染物的影响	15
1.4.2 催化剂的影响	15
1.4.3 环境条件的影响	16
1.5 纳米零价铁对水污染治理研究热点	17
1.5.1 溴代有机物	17
1.5.2 硝酸盐	17
1.5.3 重金属	18
1.5.4 染料	19
1.6 实际应用进展	20
1.7 纳米零价铁技术发展趋势	21
参考文献	22
2 修饰型纳米钯/铁的制备及其脱氯性能	30
2.1 引言	30
2.2 表面修饰型纳米 Pd/Fe 的制备	30
2.2.1 PAA 改性纳米 Pd/Fe 双金属颗粒的制备	30

2.2.2	CTAB 改性纳米 Pd/Fe 双金属的制备	31
2.2.3	PMMA 改性纳米 Pd/Fe 双金属的制备	32
2.2.4	未改性纳米 Pd/Fe 双金属的制备	32
2.3	表面修饰纳米 Pd/Fe 双金属表征结果	33
2.3.1	纳米 Pd/Fe 双金属的表面形貌	33
2.3.2	表面修饰纳米 Pd/Fe 双金属的形状及粒径	35
2.3.3	纳米 Pd/Fe 双金属的晶体结构	36
2.3.4	纳米 Pd/Fe 双金属的比表面积	37
2.4	表面修饰纳米 Pd/Fe 双金属催化还原脱氯性能研究	39
2.4.1	PAA 改性对纳米 Pd/Fe 脱氯性能的影响	39
2.4.2	CTAB 改性对纳米 Pd/Fe 脱氯性能的影响	40
2.4.3	PMMA 改性对纳米 Pd/Fe 脱氯性能的影响	41
2.5	表面修饰纳米 Pd/Fe 双金属催化还原脱氯路径研究	42
2.6	纳米 Pd/Fe 双金属催化还原脱氯反应动力学研究	46
2.7	不同条件下纳米 Pd/Fe 双金属对 2, 4-二氯苯酚脱氯研究	50
2.7.1	PAA-Pd/Fe 双金属体系催化还原脱氯的研究	50
2.7.2	CTAB-Pd/Fe 双金属体系催化还原脱氯的研究	54
2.7.3	PMMA-Pd/Fe 双金属体系催化还原脱氯的研究	57
	参考文献	61
3	新型纳米零价铁的绿色合成和改性	63
3.1	引言	63
3.2	纳米零价铁绿色合成	63
3.2.1	茶叶合成纳米零价铁	64
3.2.2	薄荷叶合成纳米零价铁	65
3.2.3	水果废弃物合成纳米零价铁	66
3.3	纳米零价铁绿色改性	67
3.3.1	纳米零价铁新型绿色载体	67
3.3.2	纳米零价铁绿色分散改性	71
3.4	微生物改性	74
3.5	纳米零价铁的绿色合成和改性工艺的应用现状	74
3.6	纳米铁绿色合成和改性技术关键问题及展望	74
	参考文献	75

4 绿茶合成纳米零价铁及其对孔雀绿的脱色	80
4.1 引言	80
4.2 绿茶合成纳米铁颗粒的制备	81
4.3 绿茶合成纳米铁性能表征	81
4.3.1 表面形貌分析	81
4.3.2 颗粒形状、粒径和分散度分析	82
4.3.3 绿茶合成纳米铁表面官能团分析	83
4.4 绿茶合成纳米铁对孔雀绿脱色研究	83
4.4.1 绿茶合成纳米铁对污染物孔雀绿的脱色处理	83
4.4.2 不同颗粒的脱色效果比较	84
4.4.3 pH 值参数对孔雀绿脱色的影响	85
4.4.4 染料初始浓度对孔雀绿脱色的影响	85
4.4.5 纳米铁颗粒投加量对孔雀绿脱色的影响	86
4.4.6 反应体系温度对孔雀绿脱色的影响	86
4.5 绿茶合成纳米铁去除孔雀绿反应动力学规律	88
4.6 绿茶合成纳米铁脱色机理研究	91
参考文献	93
5 纤维素改性纳米零价铁对水中染料的脱色降解	95
5.1 引言	95
5.2 纤维素改性纳米铁制备	96
5.2.1 HEC 改性的纳米零价铁的制备	97
5.2.2 HPMC 改性的纳米零价铁的制备	97
5.2.3 未改性的纳米零价铁的制备	97
5.3 纤维素改性纳米铁的表征	98
5.3.1 纤维素改性纳米铁晶体结构分析	98
5.3.2 纤维素改性纳米铁表面形貌分析	99
5.3.3 纤维素改性纳米铁颗粒形状及粒径分析	99
5.3.4 纤维素改性纳米铁比表面积分析	100
5.3.5 纤维素改性纳米铁的红外官能团分析	101
5.3.6 纤维素改性纳米铁表面化学价态分析	102
5.4 纤维素改性纳米铁对水中染料的脱色降解	103
5.4.1 纤维素改性纳米铁去除染料种类的选择	103

5.4.2	分散剂添加量对染料脱色率的影响	104
5.4.3	不同染料的脱色降解率	106
5.4.4	不同反应条件下的脱色率	107
5.5	染料降解原理及动力学分析	112
5.5.1	产物分析	112
5.5.2	降解原理	112
5.5.3	反应动力学分析	113
	参考文献	115
6	负载型纳米零价铁及含铁双金属颗粒降解氯代有机物	116
6.1	引言	116
6.2	固体支撑物负载纳米铁及含铁双金属颗粒	116
6.2.1	活性炭负载改性纳米铁及含铁双金属颗粒	116
6.2.2	蒙脱石负载改性纳米零价铁及含铁双金属颗粒	117
6.2.3	三氧化二铝负载改性零价铁及含铁双金属颗粒	117
6.2.4	二氧化硅负载改性零价铁及含铁双金属颗粒	118
6.3	聚合物膜负载纳米零价铁复合体系的制备	119
6.3.1	聚偏氟乙烯膜载体的亲水化改性	119
6.3.2	相转化法制备聚合物膜负载纳米铁	123
6.3.3	PVDF 膜亲水化和 PAA 交联螯合改性制备聚合物膜 负载纳米铁	125
6.4	聚合物膜负载纳米零价铁及含铁双金属复合体系脱氯性能	129
6.5	影响负载型零价铁及含铁双金属脱氯效率因素	133
	参考文献	134
7	纳米铁强化复合技术在水污染治理的应用	137
7.1	引言	137
7.2	NZVI 强化复合技术分类	137
7.2.1	NZVI/Fenton 复合技术	137
7.2.2	NZVI/电化学复合技术	140
7.2.3	NZVI/TiO ₂ 光催化复合技术	141
7.2.4	NZVI/生物复合技术	143
7.3	NZVI 强化复合技术降解典型环境污染物的应用	143
7.3.1	卤代有机物	143

7.3.2 硝基芳香化合物	144
7.3.3 染料	145
7.3.4 硝酸盐	145
7.4 纳米铁强化复合技术的实际工程应用	145
7.5 纳米铁强化复合技术展望	146
参考文献	147
附录	152

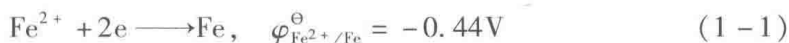
1 纳米铁的表面修饰改性及其对水中污染物去除

1.1 纳米零价铁技术

纳米铁是指粒径在 1~100nm 范围内的 Fe^0 颗粒,利用纳米铁的小尺寸效应和表面效应,旨在提高其对污染物的降解效率的催化还原降解技术应运而生。但纳米铁易团聚、易被氧化,采用一定的改性方法提高纳米铁颗粒的分散度和反应活性是目前较为有效的手段,已成为零价铁应用技术的前沿研究热点,呈现出欣欣向荣的应用前景^[1]。20 世纪 80 年代末以来,零价金属作为一种有效的脱卤还原剂逐渐受到人们的关注。研究者通过比较多种零价金属(铁、铜、锌、铝和镁等)对氯代有机物的降解效果,发现零价铁和锌的脱氯效果相对较好,铜的还原能力较差因而降解效果不好,而镁则与铜相反,因还原能力过强而导致其在水中大量析氢,从而使其对氯代有机物的降解能力下降。铝的还原性虽然比铁强,但由于其表面极易生成氧化膜,故而对氯代有机物的降解能力弱于铁。综合上述分析,在这几种零价金属中,零价铁对氯代有机物降解效果是最好的,且不会对环境产生二次污染。零价铁还原脱氯技术的提出为氯代有机物的处理提供了一种新的途径。目前廉价、简单的零价铁金属还原脱氯技术已经成为环境修复的一种革新技术。

1.1.1 零价铁脱氯技术机理

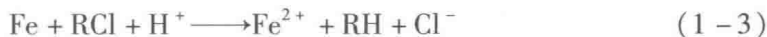
在水溶液中 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系的半电池反应为:



氯代烃的半电池反应为:



若反应体系 $\text{pH} = 7$, 则反应式 (1-2) 的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ 处于 $+0.5 \sim +1.5\text{V}$ 。因此从热力学理论分析 Fe 能够将水中的氯代烃还原脱氯。合并反应式 (1-1) 和反应式 (1-2), 得到如下反应式:



在 Fe 对 RCl 的脱氯反应中,水亦可作为氧化剂参与反应:



如果在厌氧条件下进行脱氯反应，Fe 在水中的腐蚀可用下式表示：



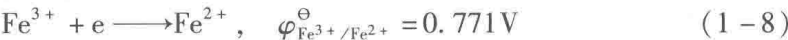
若水中含溶解氧，会有如下反应：



溶解氧的存在能够加速 Fe 的腐蚀，见反应式 (1-7)：



由于反应式 (1-4) 至反应式 (1-7) 会导致反应体系 pH 值的增加，而随着 pH 值的增加，生成的氢氧化铁沉淀亦增加，最终铁表面会完全被氢氧化铁的钝化层覆盖，从而不利于铁的进一步腐蚀。总之，在 Fe-H₂O 体系中共有三种还原剂，即 Fe、Fe²⁺ 和 H₂，它们所涉及 Fe²⁺ 的半电池反应为：



氯代烃被 Fe²⁺ 还原换脱氯的反应式可写成：



氯代烃被 Fe 腐蚀产生的 H₂ 还原脱氯的反应式为：



研究结果表明氯代烃还原最有可能符合式 (1-3)，若反应体系中不存在有效的催化剂，氢就无法起到还原作用。Deng 等^[2] 也通过加入能与 Fe²⁺ 形成络合物的试剂，证明 Fe²⁺ 参加还原反应的数量很有限。零价铁对氯代烃的脱氯还原反应机理可用图 1-1 表示。

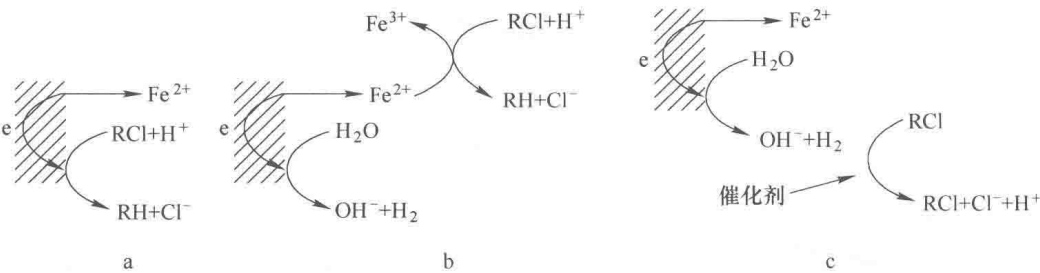


图 1-1 缺氧 Fe-H₂O 体系中还原脱氯的反应途径

a—Fe 表面由 Fe 到 RCl 的直接电子转移；b—RCl 被 Fe 腐蚀产生的 Fe²⁺ 还原；
c—RCl 被厌氧条件下 Fe 腐蚀生成的 H₂ 还原

1.1.2 零价铁脱氯技术的应用

近年来，各国科学家广泛开展的利用廉价金属铁及其化合物对氯代有机物进行脱氯降解的处理已成为一个非常活跃的研究领域。从热力学角度考虑，零价铁能还原去除很多污染物。零价铁被广泛应用于降解氯代有机物的研究中，已有报

道利用零价铁还原降解的氯代有机物有四氯化碳 (CT)、氯仿 (CF)、二氯甲烷、三氯乙烯 (TCE)、四氯乙烯 (PCE)、顺-二氯乙烯 (cis-DCE)、反-二氯乙烯 (trans-DCE)、1, 1-二氯乙烯 (1, 1-DCE)、氯乙烯 (VC)、多氯联苯 (PCBs)、DDT、DDD、DDE、莠去津, 乙酰替苯胺类除草剂 alachlor 和 metolachlor 及卤乙酸类物质^[3-9]。此外零价铁还可用于处理有机氯农药, Sayles 等^[10]研究了三种氯代有机农药 (包括 DDT、DDD 和 DDE) 的还原转化, 表明零价铁对三种氯代有机农药都有脱氯降解的作用。零价铁还原法由于原料来源广泛, 具有潜在的经济价值, 因而被广泛研究, 而且已经有实际应用的例子^[11-14]。

零价铁技术可用于修复受到污染的含水层, 通过设置渗透反应格栅 (Permeable Reactive Barrier, PRB), 在格栅中使用零价铁作为还原剂, 对水体中氯代烃还原脱氯, 渗透反应格栅一般设在地下水污染源的下流, 格栅的走向与地下水的流向相垂直, 受污染的地下水流过 PRB 后其中的污染物浓度降低。格栅按照其结构形式的差异, 可分为三种:

(1) 隔水漏斗-渗透门式格栅, 应用于埋藏浅的大型地下水污染羽状体, 优点是反应介质的用量小, 缺点是地下水的流场受到干扰;

(2) 连续反应墙式格栅, 应用于羽状体较小受污染地下水体, 设计简单, 对地下水流场的干扰小;

(3) 灌注处理带式格栅, 将反应物注入到含水层中, 形成处理带。与异位修复不同, 此法不需将受污染地下水抽出后的处理, 因而日益受到关注。该方法又称为活性渗透界面技术, 目前被成功应用于地下水的原位修复, 在美国和加拿大等国家已有超过 20 处大、中型的零价铁修复系统 (见表 1-1)^[15-17]。

表 1-1 零价铁 PRB 技术原位修复地下水中 COCs 应用实例

安装地点	反应墙类型	安装深度/m
加利福尼亚	隔水漏斗-渗透门	6.1
纽约	连续反应墙	4.6
安大略	连续反应墙	7.6
北卡罗来纳州	连续反应墙	12.2
堪萨斯	隔水漏斗-渗透门	9.0
西雅图	隔水漏斗-渗透门	—

虽然 PRB 技术显示出对地下水体污染物的良好处理效果, 但总的来看此领域的实际应用相对还较少, PRB 的长期行为或由沉淀造成的渗透性下降的实验数据很少, 工程应用中还存在一些有待进一步研究的问题, 如零价铁的失活, 因为一地下水体中存在一定浓度的溶解氧和其他氧化物, 使得零价铁表面钝化, 同时若大规模应用于水体修复成本较高, 针对不同的受污染水体的温度、深度和流速

等特征,需要设计出不同的零价铁投加量、投加方式、投加频率,即在可行性的基础上,考虑实际的应用方式。我国地下水环境的污染问题不容忽视,地下水中往往包含氯代烃、有机氯农药等污染物,污染点呈分散的状况,零价铁脱氯技术将会是一项经济、高效、安全的技术,伴随着这项技术的不断完善和成功应用及推广,必将会给我国的水中氯代有机物污染的处理带来新的希望^[18]。

1.1.3 纳米铁脱氯的应用进展

但是普通铁粉修复技术受 pH 值影响很大,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。近年的研究发现,纳米零价铁颗粒能有效转化多种环境污染物,具有解决这些问题的潜力。纳米颗粒粒径小(1~100nm),可被地下水有效传递,并且能够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^[19,20],在国外甚至被认为是最有应用前景的饮用水消毒副产物去除技术及其他环境介质中氯代有机污染物治理技术之一。由于纳米铁比表面积大、活性高、反应快,而且受 pH 值影响比普通铁粉小,能有效除去环境中许多用常规化学方法或微生物难降解的污染物,因此以纳米铁代替普通铁粉用于氯代有机物的去除的研究已成为热点^[21,22]。梁震等^[23]做了纳米铁颗粒和普通铁粉对氯代有机物还原脱氯的对比实验研究,结果表明,在 1.5h 内三氯乙烯(TCE)几乎全部被纳米铁还原脱氯,而普通铁粉在 3h 内只还原 10% 的 TCE,证明纳米铁的反应活性比普通铁高很多。Lien 等^[24]研究了纳米铁脱氯降解 6 种氯乙烯类的化合物,实验表明向 20mg/L 的氯乙烯溶液中投加 5g/L 的纳米铁,在 90min 内氯乙烯被全部还原,产物主要是乙烷。纳米铁在地下水的原位修复中的优势已逐渐体现出来,利用纳米铁修复地下水已经成为一门新技术。

对于纳米铁用于修复地下水的研究,国外做得最多的是有关氯代有机物的修复问题,纳米铁在地下水污染修复中的独特优势是很明显的,看好其应用前景。很多研究表明纳米铁之所以比普通铁粉反应快是因为它的比表面积大,与污染物接触面大。但由于纳米铁粒子小、活性强、易聚结、易氧化,必须隔绝氧,而且不易保存,成本高,这使得该项技术难以推广,有鉴于此,针对该技术的研究中除了考察它对其他污染物的去除效果外,更应该侧重于纳米铁本身性质的改进上。所以,在今后的研究中可能的重点方向主要有:

(1) 在制备过程中采用某种修饰方法如加表面活性剂将纳米粒子包裹起来,隔绝氧,使纳米铁能置于空气中而不发生变化,而且能长期保存,同时找到更简便易行的制备纳米铁的方法,从而降低成本;

(2) 制备更细的纳米铁粒子,进一步增大其表面积,从而加快反应;

(3) 制备两种或两种以上的复合纳米金属粒子,选择适当的质量比,其他

粒子起催化作用或与铁形成原电池, 加快铁对污染物的去除;

(4) 对多种污染物进行同时修复, 即复合污染修复, 研究不同污染物间的协同和拮抗作用, 以提高处理效率。

1.1.4 双金属颗粒对氯代有机物的催化还原脱氯技术

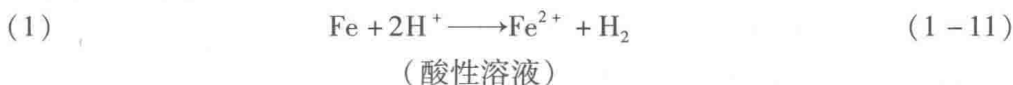
零价铁技术面临着以下挑战: 金属铁对某些氯化物反应性较低, 降解不完全, 生成的含氯产物, 有的毒性较大 (如 VC, cis-DCE); 随着时间的推移, 金属铁表面惰性层或金属氢氧化物的形成, 使铁的反应性降低。零价铁还原某些有机卤化物, 其毒性可能比原污染物更强, 且难于被铁继续降解^[25~29]。而一些不活泼的金属比如铜、镍、银等可以与零价铁组成双金属体系, 加速反应的进行。为了提高铁的反应活性、延长金属铁的使用寿命, 科研工作者们尝试引入第二种金属, 与铁构成双金属颗粒, 用二元金属 (如钯/铁、镍/铁等) 进行脱氯降解^[30~34]。钯、镍、钌等金属都是良好的加氢催化剂, 它们在氢的转移过程中起重要作用^[35~38]。它们作为过渡金属均有空轨道, 能与氯代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。

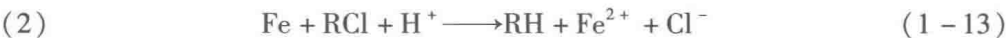
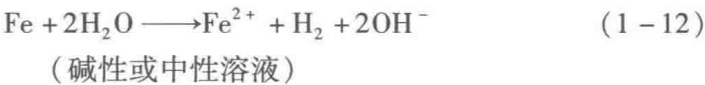
钯对 H_2 有良好的吸附效果, 常温下 1cm^3 钯可吸附约 1000mL 的 H_2 , 最大吸附量可达 2800mL, 而且钯能够很快地将吸附在其表面的 H_2 分解为还原性更强的原子 H。最先将钯用于还原脱氯的是 Muftikian 等^[39], 贵金属钯被证明是良好的加氢催化剂, 钯的加入大大促进了还原脱氯的速率^[40~44]。钯/铁降解某些氯代有机物仅需几分钟, 而金属铁则需几小时或几天, 有的研究者通过合成纳米级的零价铁和钯/铁来迅速完全地降解 TCE 和 PCBs^[45~50]。Grittini 等^[51]研究证明, 使用钯/铁双金属体系在常温常压下就可以使 PCBs 还原脱氯, 经检测反应产物为联苯和氯离子。而在另一组对照实验中, 使用没有钯化的铁, 结果没有检测到联苯的生成, 证明钯在钯/铁双金属体系还原多氯联苯过程中起到了非常重要的作用。钯可能起到了富集铁腐蚀过程中产生的 H_2 , 并催化加氢脱氯反应进行的作用。

钯/铁双金属体系的高反应活性是由于存在三个反应步骤:

- (1) Fe 在水中的腐蚀产生了 H_2 ;
- (2) H_2 被 Pd 吸附并在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^[52]。

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见式 (1-11) ~ 式 (1-15), 见图 1-2:





纳米级零价铁或钯/铁双金属颗粒具有高比表面积 (33.5m²/g) 以及表面反应活性, 因而比普通金属铁脱氯速率快。特征反应速率常数 K_{SA} (L/(h·m²)) 比普通铁高 10~100 倍。用纳米钯/铁双金属颗粒处理乙烯氯化物时不产生有毒副产物, 处理四氯化碳时产生的含氯产物 (二氯甲烷) 的产率不到 Aldrich Fe 的 1/3。另外, 纳米铁颗粒可以被注入被污染的土壤中, 对沉积物或蓄水层进行原位修复, 以替代传统的铁反应墙或将地下水抽出后进行治理的方法。纳米金属/双金属颗粒以及非纳米级金属颗粒对氯代有机物的降解效果见表 1-2。由表可知, 纳米钯/铁双金属颗粒对氯代有机物的降解效果优于纳米钯/铁双金属颗粒、纳米镍/铁双金属颗粒、纳米铁颗粒及非纳米级金属颗粒。

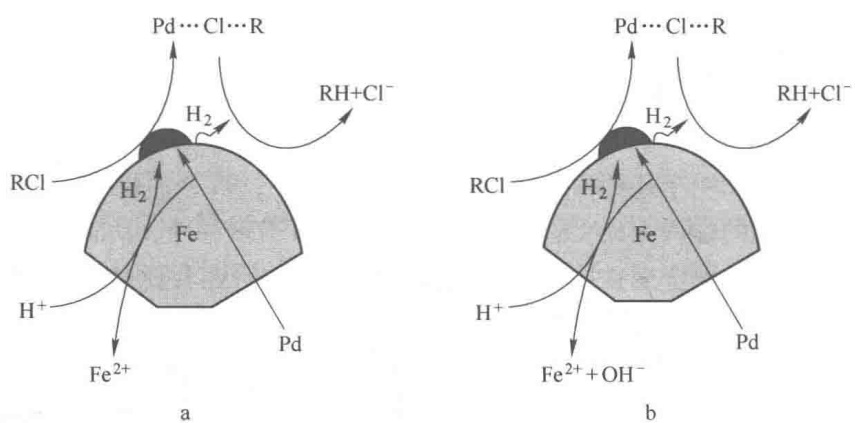


图 1-2 钯/铁双金属颗粒对氯代有机物催化还原脱氯机理图
a—酸性溶液；b—中性或碱性溶液

1.2 纳米铁的制备方法

近年来, 对纳米铁颗粒的制备工艺与过程及其微观结构与性能表征等的研究越来越受到众多科研工作者的重视, 并取得了许多新的进展。其制备方法通常分为物理法和化学法两大类。物理法是指以物理过程为主, 采用光、电等技术使普通粒径的铁粉在真空或惰性气氛中气化, 然后在冷却过程中凝聚成超微纳米铁颗粒 (如物理气相沉积法), 还包括机械球磨等以力学过程为主的制备技术 (如深度塑性变形法、高能机械球磨法等)。化学法是指以化学反应为主, 从分子、原

子或离子角度实现金属铁的超细化,其中,采用强还原剂(如 KBH_4 、 NaBH_4 、 N_2H_2 或醇类有机物)还原金属离子制备纳米金属颗粒的液相还原法,在一定程度上克服了颗粒易被氧化及反应活性低等缺点,已在实验室基础研究和工程应用研究中得到了广泛推广。

表 1-2 不同金属或双金属对氯代有机物的降解效率^[53]

COCs	浓度 /mg · L ⁻¹	金属颗粒	投加量 /g · L ⁻¹	反应时间 /h	降解效率 /%
PCE	20	纳米钨/铁	5	1.5	100
	20	纳米钨/铁	20	<0.25	100
	20	纳米铁	20	2~3	100
	20	铁	20	3	0
	20	铁	800	142	38
TCE	20	纳米钨/铁	5	1.5	100
	20	纳米钨/铁	20	<0.25	100
	20	纳米钨/铁	20	0.85	98
	20	纳米钨+铁	20	1	100
	20	纳米铁	20	1	100
	20	纳米钨	20	3	0
	20	钨/铁	20	2	100
	20	钨/锌	20	20	90
	20	铁	20	3	0
	20	锌	20	56	7
t-DCE	20	纳米钨/铁	5	1.5	100
	9.7	纳米钨/铁	100	<0.33	100
	9.7	纳米钨/铁	100	2	98
	9.7	纳米铁	100	5	40
c-DCE	20	纳米钨/铁	5	1.5	100
	20	纳米钨/铁	20	1	100
	20	纳米铁	20	2~3	100
	20	铁	20	3	0
VC	20	纳米钨/铁	5	1.5	100
	20	纳米钨/铁	20	1.5	100
	20	纳米铁	20	2~3	100
	20	铁	20	3	0