

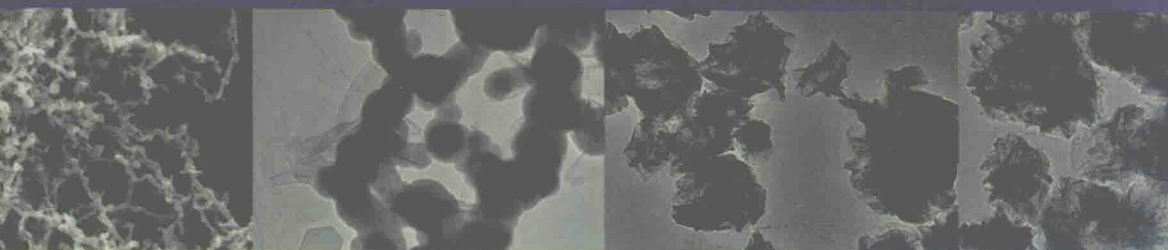
纳米零价铁材料：

制备方法、性能表征及应用实例

吕晓书

蒋光明 著

徐新华



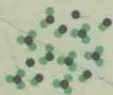
Nanoscale

Zero Valent Iron

Synthesis,

Characterization,

and Application



东南大学出版社
东南大学出版社 全国百种图书出版单位

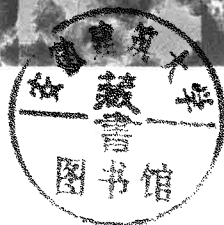
纳米零价铁材料：

制备方法、性能表征及应用实例

Nanoscale Zero Valent Iron

Synthesis, Characterization,

and Application



吕晓书

蒋光明 著

徐新华



西南师范大学出版社

国家一级出版社 全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

纳米零价铁材料：制备方法、性能表征及应用实例 / 吕晓书, 蒋光明, 徐新华著. — 重庆：西南师范大学出版社, 2017.8

ISBN 978-7-5621-8875-9

I. ①纳… II. ①吕… ②蒋… ③徐… III. ①铁—纳米材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 190223 号

纳米零价铁材料：制备方法、性能表征及应用实例

NAMI LINGJIATIE CAILIAO ZHIBEI FANGFA XINGNENG BIAOZHENG JI YINGYONG SHILI

吕晓书 蒋光明 徐新华 著

责任编辑：杨光明

封面设计：尹 恒

排 版：重庆大雅数码印刷有限公司·王 兴

出版发行：西南师范大学出版社

地址：重庆市北碚区天生路 2 号

网址：<http://www.xscbs.com>

邮编：400715

市场营销部电话：023—68868624

印 刷：重庆荟文印务有限公司

开 本：720mm×1030mm 1/16

印 张：12.25

字 数：210 千字

版 次：2017 年 8 月 第 1 版

印 次：2017 年 8 月 第 1 次印刷

书 号：ISBN 978-7-5621-8875-9

定 价：38.00 元

纳米零价铁材料具有价廉易得、反应活性高、无二次污染等优点，可广泛应用于重金属、硝酸盐、染料、含氯有机物等污染环境的修复，具有非常重要的研究价值。然而，在实际使用中由于重力、磁力等相互作用导致的颗粒团聚，以及表面氧化导致材料钝化等问题，会严重降低纳米零价铁的反应活性，限制其推广应用。纳米零价铁制备技术上的改进，材料表面的化学改性，以及复合材料的设计合成等是目前解决上述问题的主要措施。经改良后的各种纳米零价铁衍生材料不仅在环境修复领域表现出了优异的性能，在功能化材料研发、能源利用、生化医药等领域也具有巨大的潜力。

本书共六章：第一章简要介绍了纳米零价铁材料的应用发展情况、存在的主要问题 and 未来的发展方向；第二章主要介绍了目前常见的纳米零价铁材料制备技术及其特点；第三章主要介绍了稳定化纳米零价铁体系的出现、发展和应用；第四章主要研究了包埋技术在纳米零价铁材料优化中的应用；第五章主要研究了纳米零价铁复合材料的设计、合成、性能及应用；第六章主要探讨了环境条件对纳米零价铁材料使用效果的影响机制。

本书汇集了作者在纳米零价铁领域多年的研究结果和取得的最新进展，通过多种零价铁衍生体系的制备、表征和应用实例，展示了目前最为普遍、有效的纳米零价铁改良办法，阐述了纳米零价铁材料设计和合成中的一些现象和规律，并通过环境条件对纳米零价铁使用效果的影响机理研究，揭示了材料的性能优化办法，对纳米零价铁材料走向实际应用具有重要的理论指导意义。

本书第一、四、五章共计 8 万字由吕晓书执笔，第二、三、六章共计 12 万字由蒋光明执笔，全书由徐新华教授编稿并主审。本书在撰写过程中参阅了大量文献和资料，在此对这些学者和专家表示由衷的感谢！限于著者的水平，书中不妥和疏漏之处在所难免，在此恳请读者和同行专家批评指正。

著者

2017 年 5 月



第一章 绪论	001

第一节 纳米零价铁材料的出现	001
一、零价铁材料在环境中的应用	001
二、纳米零价铁材料的出现	002
第二节 纳米零价铁材料的研究现状	003
一、在重金属污染修复中的应用	004
二、在含氯有机物污染修复中的应用	007
三、在其他污染修复中的应用	009
第三节 纳米零价铁材料的发展前景	010
一、纳米零价铁材料存在的问题	010
二、纳米零价铁材料的发展前景	012
第二章 纳米零价铁的制备	019

第一节 纳米零价铁的化学制备技术	019
一、液相化学还原法	019
二、固相化学还原法	023
三、溶剂热法	025
四、其他化学制备技术	027



第二节 纳米零价铁的物理制备技术	028
一、高能机械球磨法	028
二、蒸汽凝聚法	030
三、溅射法	031
四、等离子体法	032
第三节 纳米零价铁制备及调控实例	033
一、制备和分析方法	033
二、结果表征及分析	036
三、应用潜力分析	043
第三章 稳定化纳米零价铁体系	045
<hr/>	
第一节 稳定化纳米零价铁体系的研究进展	045
一、负载型稳定化纳米零价铁体系	046
二、改性稳定化纳米零价铁体系	051
第二节 纳米碳管稳定化纳米零价铁体系研究实例	058
一、研究背景	058
二、制备和分析方法	059
三、材料表征分析	061
四、应用效果展示	063
第三节 纳米四氧化三铁稳定化纳米零价铁体系研究实例	065
一、研究背景	065
二、制备和分析方法	066
三、材料表征分析	068
四、应用效果展示	071



第四节 磁性石墨烯稳定化纳米零价铁体系研究实例	074
一、研究背景	074
二、制备和分析方法	076
三、材料表征分析	078
四、应用效果展示	082
第四章 纳米零价铁包埋体系	089
第一节 纳米零价铁包埋体系的研究进展	089
第二节 包埋纳米三氧化二铁-零价铁体系研究实例	093
一、制备和分析方法	093
二、材料表征分析	095
三、应用效果展示	099
第三节 包埋石墨烯-纳米零价铁体系研究实例	107
一、制备方法	107
二、材料表征分析	109
三、应用效果展示	113
四、讨论	117
第五章 纳米零价铁复合体系	123
第一节 纳米零价铁复合体系的研究进展	123
一、纳米双金属复合体系	123
二、碳铁复合体系	126



第二节 纳米零价铁-石墨烯纳米微囊研究实例	128
一、研究背景	128
二、制备和分析方法	130
三、材料表征分析	132
四、应用效果展示	138
五、讨论	141
第六章 影响纳米零价铁使用效率的因素	147
<hr/>	
第一节 环境酸碱度的影响	147
第二节 环境中共存离子的影响	153
一、背景离子强度的影响	153
二、水中共存阴离子的影响	155
三、水中共存阳离子的影响	158
第三节 环境中腐殖质的影响	160
第四节 其他环境因素的影响	164
一、污染物浓度的影响	164
二、环境温度的影响	166
第五节 纳米零价铁体系 Cr (VI) 去除机理的分析	168
一、 $n\text{Fe}^0$ - $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系分析	168
二、 $n\text{Fe}^0$ -MG 体系分析	176

第一章 | 绪论

第一节 纳米零价铁材料的出现

一、零价铁材料在环境中的应用

零价铁(Fe^0)材料,本质上就是铁单质。因为铁单质化学性质活泼,电极电位比较低[($E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$; $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 \text{ V}$)],具有较高的还原能力,理论上可以将氧化性较强的离子、化合物以及部分有机物还原,所以单质铁拥有环境修复应用潜能。零价铁最早的研究源于 1953 年, Schlesinger 等人^[1]使用硼氢化钠还原多种过渡金属元素促进产氢反应,其中就包括了 Fe^{2+} ,而这一结果又在 1962 年,被 Brown 关于铂族金属元素可以被硼氢化钠还原得到零价态这一研究所证实^[2]。零价铁还原修复这一概念则是 20 世纪 70 年代后期首次被提出的,美国学者 Sweeny 和 Fischer 研究并指出了金属铁粉对一系列氯代脂肪烃的还原脱氯效果^{[3][4]}。然而,由于这一成果未发表在专业的学术期刊上,因此并未引起学术界的重视。此后的一段时间,虽有部分学者开始研究零价铁材料在环境修复中的应用,如 Gould 等人使用金属铁线还原处理水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$,并考察了还原动力学^[5], Senzaki 和 Kumagai 的研究也证

实了零价铁可以有效地还原降解废水中的含氯有机物^[6]，但总体而言，零价铁材料相关的报道仍屈指可数。

1992年，O'Hannesin 和 Gillham 首次将零价铁颗粒作为可渗透反应格栅 (Permeable Reactive Barrier, 简称 PRB) 的填充介质，应用到加拿大一处被三氯乙烯 (TCE) 和四氯乙烯 (PCE) 污染的地下水场地修复中^[7]，展示了零价铁材料在环境修复领域的应用潜能。此外，O'Hannesin 和 Gillham 又系统地研究了零价铁体系在实验室批试验以及连续流条件模拟下，对水体中多种氯代脂肪烃的去除效率以及反应的半衰期、去除产物和去除过程等，掌握了零价铁体系在环境污染修复中的基本规律^[8]。Matheson 和 Tratnyek 的研究阐明了铁腐蚀的基础化学理论以及脱氯途径，首次指出了增加零价铁可利用表面积 (指干净的、没有被腐蚀产物覆盖的表面) 可以有效地提高其对四氯化碳的脱氯效率^[9]。紧接着，Agrawal 和 Tratnyek 等又证实了零价铁材料对硝基芳烃化合物也具有较好的还原处理效果^[10]。逐渐地，零价铁材料在环境领域的应用开始受到重视，并成了近年来的热点研究方向。到 1993 年，已有 70 多例使用填充零价铁颗粒作为反应介质的 PRB 被应用到含氯烃类污染场地的修复中^[11]。

归纳起来，零价铁材料能成为国内外广泛关注和研究的原位修复介质，主要得益于以下几个方面的优点：①铁材料价廉易得，铁在自然界中广泛存在，是地壳中含量第二的金属元素，含量占地壳的 4.75%，因此作为环境污染修复介质不会造成过高的处理成本；②铁化学性质活泼，是一种良好的还原剂，能与多种污染物发生反应，将其转化为无毒或低毒的形态；③铁是一种环境友好的修复介质，本身不具有毒性，不易造成环境的二次污染。此外，铁还具有较强的磁性，有利于分离回收。

二、纳米零价铁材料的出现

在研究的过程中发现，普通的零价铁微粒比表面积相对较小，这在一定程度上会影响零价铁的使用效果，尤其是去除速率较慢，同时其较大的颗粒也使得零价铁材料不适用于土壤等对材料有一定渗透性要求的环境。为了解决这一问题，降低零价铁的粒径成为零价铁材料领域的研究目标，随着 Glavee 等人提出化学还原制备纳米零价铁颗粒的方法^[12]，纳米零价铁 (Nanoscale zero

valent iron, 多简称为 $n\text{Fe}^0$ 或 $n\text{ZVI}$) 开始被广泛研究和应用。纳米零价铁通常是指颗粒粒径在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间的超细铁粉, 相较于普通的微米级零价铁颗粒, 它具有几个显著的优点: 1) 比表面积大大增加, 从而可以为污染物提供更多的活性位点; 2) 极小的粒径更容易深入到含水土层中直接与污染物接触反应; 3) 处理效率的提高大大缩短了处理时间, 提高了经济效率。

Wang 和 Zhang^[13] 对粒径在 10 nm 左右的纳米零价铁进行分析后, 发现其比表面积可达 $33.5\text{ m}^2/\text{g}$, 相比粒径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的普通铁粉 (比表面积 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$) 增加了 36 倍左右。而两者在同样条件下用于含氯有机物的去除时, 使用纳米零价铁所达到的比表面积反应速率常数是普通铁粉的 $10\sim 100$ 倍。由此可见, 粒径的优化对提高反应效率和减少处理成本具有重要作用。此外, Wang 和 Zhang 还首次提出了使用纳米零价铁对地下污染体系进行原位还原修复这一设想。他们认为纳米零价铁颗粒粒径小, 可以通过注射的方式进入到地下污染体系中, 从而实现土壤和地下水的污染修复。由于含氯烃类物质污染土壤的修复处理一直是环境领域的难题之一, 而且该类污染对人类影响也较大, 因此纳米零价铁原位修复这一概念的提出立即引起了学术界广泛的兴趣。

紧接着, 纳米零价铁的研究也进入一个新的阶段: 一方面是对纳米零价铁颗粒在土壤中的渗透和迁移能力的研究; 另一方面是对颗粒的稳定化处理和功能化改性, 进一步提高其选择性和使用效率。

第二节 纳米零价铁材料的研究现状

相较于普通粒径零价铁, 纳米零价铁颗粒粒径的降低, 增加了可用于反应的活性面积, 显著提高了零价铁对污染物的还原去除能力, 同时极大地提高了颗粒可渗透性。因此, 关于纳米零价铁修复各种污染环境, 如重金属还原、染料脱色、有机氯化物脱氯等的相关研究被广泛报道。纳米零价铁对不同污染物的具体修复机理略有不同, 简单归纳起来主要有四个方面的作用: 首先, 纳米零价铁和污染物会直接接触反应 (电子传递); 其次, 零价铁颗粒在水溶液中易发生微电解, 电解产生的 Fe^{2+} 和还原性 $[\text{H}]$ 同样具有很强的氧化还原能力; 此外, 纳

米零价铁比表面积大,具有较强的吸附能力,还可将污染物吸附去除;最后,零价铁还具有良好的混凝吸附能力,在一定的条件下可形成铁氧化物/铁氢氧化物絮状沉淀,进而将水中不溶性物质捕集去除。

一、在重金属污染修复中的应用

纳米零价铁对废水中大多数重金属离子的去除主要有以下几个步骤:在反应开始阶段,主要是以吸附为主,由于纳米零价铁较大的比表面积,其具有很高的吸附性能;紧接着,被吸附的金属离子通过接触反应可以直接被零价铁还原,高价态的重金属离子被还原到毒性较小或者稳定性更强的低价态;同时,零价铁颗粒在水溶液中发生微电解,电极反应后生成的还原性[H]和 Fe^{2+} 还可以与水中的重金属离子进行反应;最后,在偏酸性反应条件下生成的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 易发生水解,随着体系内pH的逐渐升高(H^+ 会随反应持续消耗),形成氢氧化铁絮状沉淀,从而吸附去除水体中的不溶性物质,或者与重金属离子形成Fe-M氧化物、氢氧化物共沉淀去除。据报道,纳米零价铁对多种重金属离子如 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、Cr(VI)等污染水体都表现出了良好的修复效果,针对不同的金属离子,去除过程可能会经历以上步骤中的一部分或全部,因此这些重金属离子的去除根据不同的反应路径,又可分为表面吸附-配合、还原以及吸附-还原三大类。

Puls 等人^[14]将零价铁材料混合在沙石和含水层沉积物中作为PRB填充介质,对Cr(VI)污染环境进行修复处理。该小型的地下水修复场地位于美国伊丽莎白城的一个废弃镀铬工厂,从1994年开始对其进行修复,在经过为期5年的处理后,地下水中溶解Cr含量下降到0.01 mg/L,并且经测量发现Cr(VI)已经被零价铁转化为Cr(III)。在处理场地中,体系pH出现明显上升,氧化还原电势大幅下降,溶解氧也被大量消耗,这些结果都证实了PRB中零价铁发生了氧化还原反应。此外,处理完成后的地下体系矿物组成也因为零价铁腐蚀而出现多种硫化亚铁、氧化铁、羟基氧化铁等新型矿物种类。该场地成功修复的实现说明了零价铁是有效的Cr污染地下系统修复材料,且在还原去除Cr(VI)的同时,还检测到该地下水系统中部分含氯污染物也被零价铁所降解去除。

Chen 等人^[15]则利用零价铁流化床对来自电镀厂的Cr(VI)污水进行还原

处理。研究结果证实,该流化床装置对 Cr(VI)污染具有很好的修复效果,并且通过增加水力停留时间或降低 pH 都可以显著提高流化床的处理效果。首先,电镀废水自身 pH 本底值就比较低(1~2 之间),完全满足零价铁材料所需的反应环境,能够为其提供足够的 H^+ ;其次,零价铁材料腐蚀和反应产生的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 还可以作为聚合剂沉淀 Cr(VI)和 Cr(III);同时,根据 X 射线衍射(XRD)的结果显示,反应过程中零价铁表面形成的氧化铁/硫化亚铁钝化层会严重阻碍还原反应的持续进行,而流化床装置有利于颗粒之间的碰撞摩擦,有减缓颗粒表面钝化和提高处理效率的作用。此外,该研究还指出,由于当体系中的 Cr(VI)被完全还原后,相应的 Fe^{2+} 含量会增加,而 Fe^{3+} 含量会下降,因此可以将 Fe^{2+} 含量作为流化床处理效果的指示剂。

Lai 和 Lo 等人^[16]同样使用零价铁作为 PRB 填充介质,通过填充柱模拟不同地质条件,考察零价铁材料对 Cr(VI)污染地下水的修复效果。研究指出,经过酸洗后的零价铁对 Cr(VI)的处理效率反而较未经过处理的零价铁差,不适合作为 PRB 填充介质。并且,地下水环境中的共存离子对 Cr(VI)的处理效果会产生很大的干扰,尤其是 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 存在时,会对零价铁的修复效果产生最为显著的影响。

除了对 Cr(VI)的吸附-还原去除作用外,Kanel 等人^[17]研究了合成的纳米零价铁在地下水体中对 As(V)的去除应用。实验发现,零价铁颗粒呈现核壳结构,其中含有 19%的零价铁内核和 81%的氧化铁外层,而与 As(V)发生反应后,逐渐转化为磁铁矿或赤铁矿腐蚀产物。同时,绝大部分的 As(V)在反应初始阶段被吸附到零价铁颗粒表面,在后续的 90 天时间中,约有 25%转化为低毒的 As(III)离子。Giasuddin 等人^[18]的研究也证实了纳米零价铁对污染水体中 As(V)和 As(III)有较强的去除能力,并进一步指出水体中的腐殖质含量过高时,会对零价铁的修复效果带来显著的抑制效果。也就是说,在使用零价铁进行污染修复前,应对水质情况进行了解,其中天然有机质的含量是影响零价铁使用效率的重要因素。

Rangsvivek 和 Jekel^[19]的研究则指出,零价铁可以通过不同的反应路径达到修复 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 污染的良好效果。其中, Cu^{2+} 可以被零价铁还原为不溶性的 Cu^0 或者 Cu_2O ,从而达到去除效果; Zn^{2+} 则主要通过吸附-配位作用,经过铁氧化物/铁氢氧化物沉淀的吸附和共沉淀作用实现去除。实验指出,雨水中的氧

溶解量、离子强度、温度、pH 是影响 Zn^{2+} 去除效率的重要因素,对 Cu^{2+} 的影响却较小。

Boparai 等人^[20]的研究证实,纳米零价铁材料对水中 25~450 mg/L 浓度范围内的 Cd^{2+} 都可展现出较高的去除效果,环境温度 30 °C 时,纳米零价铁对 Cd^{2+} 的最大吸附量可达到 769.2 mg/g。通过分析证实,零价铁对 Cd^{2+} 的去除主要是通过吸附作用实现的,其吸附行为可以通过 Langmuir 和 Temkin 模型进行模拟,并符合拟二级吸附动力学规律。

相较于使用未经处理的纯纳米零价铁进行修复处理,更多的研究开始尝试使用改性后的纳米零价铁复合材料修复重金属污染水体。Shi 等人^[21]使用膨润土对纳米零价铁进行稳定化处理,并将得到的 B-nZVI 体系用于去除电镀废水中的 Cr(VI)。研究指出膨润土有防止零价铁团聚、保持其较大的比表面积的作用,因此该体系可以取得比纯零价铁体系更好的效果。正交试验的结果还证实了环境 pH、温度、初始 Cr(VI)以及负载比例等都会对 Cr(VI)的去除率产生影响。处理 Cr(VI)完成后的 B-nZVI 体系还可以通过 EDTA 溶液洗涤的方式实现再生,并再次用于 Cr(VI)处理。此外,研究还发现 B-nZVI 体系对水中共存的 Cu、Pb 离子也具有较好的除去效果。

Hoch 等人^[22]则通过将炭黑浸渍于铁盐溶液中,在其表面负载 Fe 离子后,再经过高温煅烧的办法制备铁碳复合材料(C-Fe⁰体系)。该复合材料对环境中微量存在的 Cr(VI)具有很好的去除能力,当 Fe/C 比为 10 : 3 时,经过 3 天的去除反应可以使水体中 10×10^{-6} 的 Cr(VI)下降到 1×10^{-6} 以内。并且填充柱实验证实,碳复合处理并不会影响纳米零价铁的可渗透性,该复合体系仍可以作为 PRB 填充介质用于地下环境污染修复。

Li 等人^[23]使用阴离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)对纳米零价铁表面进行改性处理,并对比了改性前后零价铁体系对 Cr(VI)的去除效果。结果证实,经过表面改性后,纳米零价铁对 Cr(VI)的还原效率可以提高 1.5~5 倍,并且 HDTMA-Fe⁰填充柱的穿透时间明显延长,相同流速下填充柱中 Cr 通过率显著下降。

Costa 等人^[24]通过高温控制加氢还原的办法,在 H₂ 中煅烧红泥,制备出 Fe₃O₄-Fe⁰体系。在对 Cr(VI)去除实验中发现,复合体系中 Fe⁰的比例对反应效率有很大的影响,纯的 Fe⁰体系或 Fe₃O₄含量过高时,去除率都会

下降,以 500~600 °C 下煅烧得到的复合体系去除效果最佳。这主要是因为 Fe_3O_4 的存在不仅可以防止零价铁颗粒团聚,而且有利于 Fe^0 向污染物传递电子,避免 Fe^0 表面钝化以后电子传递通道被阻碍,从而提高零价铁的电子利用率。同时,该复合体系磁性较强,通过简单的磁性分离过程就可以将体系回收用于再生和循环使用。

二、在含氯有机物污染修复中的应用

纳米零价铁在含氯有机物污染修复中的应用,也是零价铁最为重要的应用之一,可以被其有效降解去除的含氯有机物包括氯仿、二氯乙烯、四氯化碳、六氯乙烷、五氯酚、多氯联苯等氯代脂肪烃类物质以及含氯杀虫剂等。含氯有机物毒性大,挥发性强,且生物可降解性差,容易在环境中持久存在,因此具有很大的危害性。零价铁在含氯有机物污染修复中的去除机理,主要在于利用零价铁的还原性,经过水解反应生成活性 $[\text{H}]$,活性 $[\text{H}]$ 又会与含氯有机物发生反应,替代其中的氯原子,形成氯离子和无毒/低毒有机物,从而达到脱氯降解的目的。完全不同于传统的脱氯技术(将含氯有机物转化为 CO_2 和 H_2O),零价铁还原脱氯技术不仅工艺设备简单,并且在常温常压下即可发生反应,为含氯有机物污染修复处理提供了一条“有毒—低毒—无毒”的全新思路。

Chuang 等人^[25]的研究证实零价铁对多氯联苯(PCBs)有脱氯效果,零价铁可以将水作为氢源,生成活性 $[\text{H}]$ 用于脱氯取代反应,将 PCBs 降解为联苯。但该反应需要较高的温度,例如在 400 °C 时仅需 10 min 就可以实现脱氯。Hwa 等人^[26]则使用亚临界水环境代替高温环境,考察了零价铁对其中的 PCBs 的降解效果。研究发现,PCBs 分子结构中氯原子数量越多,脱氯反应越容易进行,脱氯速度也越快。这主要是因为,氯原子少的 PCBs 发生脱氯反应时,需要为其提供更高的分子最低空轨道能。Lowry 和 Johnson^[27]的研究则说明在乙醇/水溶液中纳米零价铁可以将 PCBs 转化为低氯产物,该脱氯反应速率较快,不需要提高体系反应温度。该研究还发现,在多种 PCBs 同系物的降解去除中,间位和对位的 PCBs 较邻位都表现出更快的脱氯速率,这也说明位于间位和对位的氯原子更容易发生取代反应。同样,高度氯化又比氯化程度低的 PCBs 具有更快的脱氯速率。

Song 和 Carraway^[28] 比较了纳米零价铁对多种不同氯化乙烷的处理效果, 结果发现除了 1,2-二氯乙烷以外, 其他种类的氯化乙烷都可以在零价铁的作用下发生脱氯反应, 使毒性减弱。总体来说, 不同的氯化程度和氯原子位置都对脱氯效果存在很大的影响。一般而言, 氯化程度越高, 脱氯效果越好; 氯原子越是集中到同一个碳原子上, 脱氯效果也越好。当氯原子分布在不同碳原子上时, 会先发生 β -消除反应, 得到中间产物含氯乙烯, 含氯乙烯再发生进一步脱氯反应; 而当氯原子都集中到一个碳原子上时, 则会同时发生 α -消除反应和氢解反应。

实际上, 纯纳米零价铁体系的脱氯能力还是相对较弱的, 难以满足实际修复场地的处理需要, 尤其是针对污染浓度高, 以及特别难降解的含氯有机污染物。因此, 对纳米零价铁进行修饰改性, 提高其脱氯能力显得尤为重要。

Huang 等人^[29] 将贵金属 Pd 负载在纳米零价铁表面, 形成 Pd/Fe 双金属复合体系, 并将其用于水中四氯双酚 A (TCBPA) 的降解处理。结果显示 Pd/Fe 双金属复合体系对 TCBPA 表现出快速、高效的去除效果, TCBPA 可以逐步被降解为三氯双酚 A、二氯双酚 A、一氯双酚 A 和双酚 A。此外, 研究还指出提高复合体系中 Pd 的含量有利于提高反应速率, 并且弱酸性 (pH 在 6.0 附近时) 环境有利于降解反应的进行。

Dong 等人^[30] 则对 Pd/Fe 双金属复合体系进行了进一步的处理, 使用羧甲基纤维素钠 (CMC) 作为稳定剂提高纳米颗粒的分散性。结果显示, 这一改性过程将显著提高纳米零价铁的反应活性。当使用 0.2 g/L 的 Pd/Fe-CMC 复合体系时, 在 40 min 内就可以将水中初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对硝基氯化苯完全降解, 相比于改性前, 反应速率常数提高了 4 倍。

Su 等人^[31] 使用膨润土负载 Pd/Fe 纳米双金属复合体系, 以提高材料的分散性, 防止颗粒团聚, 提高脱氯反应活性。结果发现, 在同样的反应条件下, 当 Pd/Fe-膨润土复合体系取得 100% 的 *p*-氯苯酚去除效果时, 单独使用膨润土和 Fe-膨润土的反应体系仅仅达到 15% 和 25% 的去除率。通过计算证实, Pd/Fe-膨润土复合体系对 *p*-氯苯酚的去除过程属于表面化学控制反应, 在整个体系中 Fe 作为还原剂, Pb 作为催化剂, 而膨润土则为体系提供支撑作用。

三、在其他污染修复中的应用

除了在去除重金属离子和降解含氯有机污染物领域有重要作用外,纳米零价铁材料还在偶氮染料脱色处理,还原降解硝酸盐、亚硝酸盐等污染修复领域展现出了巨大的潜力。

Liao 等人^[32]研究了零价铁对硝酸盐的去除效果,同时考察了紫外光、过氧化氢以及水中有机质对其还原硝酸盐能力的影响。结果发现,硝酸盐的还原速率与零价铁的使用量成正比,而紫外光、过氧化氢以及水中有机质都会表现出抑制效果。这是因为:紫外光会阻碍 Fe 的溶解,减少 Fe 离子的形成;过氧化氢则会附着在零价铁颗粒表面,占据活性位点,与硝酸盐形成竞争关系;有机质也会通过表面的 -OH 官能团黏附在零价铁表面。因此,三者的存在均会阻碍零价铁对硝酸盐的还原去除过程。

Hosseini 等人^[33]通过化学还原沉淀法制备了 Cu/Fe 纳米双金属复合体系,并用其去除水中硝酸盐。Cu 的加入可以提高 Fe 的还原能力,但其含量过高时,反而会因为 Cu 颗粒的团聚带来负面效应,最佳的 Cu/Fe 复合质量分数为 2.5%。

Luo 等人^[34]的研究则通过制备 Ag/Fe 纳米双金属复合体系来提升零价铁的处理能力,相比纯的纳米零价铁颗粒,复合体系对多溴联苯醚的处理效果显著提升。研究还指出,增加微波辐射还可以使反应速率进一步提高,是一种高效且环境友好的污染修复技术。

Lin 等人^[35]对比了微米级和纳米零价铁对 AB24 染料的去除效果,证实了纳米尺寸带来的提升效果,同时发现零价铁使用量的增加,以及反应温度的升高,都会使零价铁的脱色效果增强。研究还指出表面化学反应是 AB24 脱色过程的速率控制步骤,当环境 pH 低于 6.0 时,还原作用是实现脱色效果的主要原因;而 pH 升高到 9.0 以上后,吸附过程开始占据主导地位。

Fan 等人^[36]研究发现纳米零价铁对偶氮染料甲基橙(MO)具有很好的脱色效果,降低环境 pH 和提高反应温度都有利于提高脱色速率,在酸性环境中 10 min 反应时间内就可以实现完全去除;而 pH 上升到 9.0 以后,经过 60 min 的反应,去除率在 90%左右。此外,溶液中 Na_2SO_4 的存在也会对 MO 的去除