

包裹型纳米零价铁的 制备与应用

成岳 著

BAO GUOXING NAMI LINGJIATIE
DE ZHIBEI YU YINGYONG



化学工业出版社

包裹型纳米零价铁的 制备与应用

成岳 著

BAO GUO XING NAMI LING JI TIE
DE ZHI BEI YU YING YONG



化学工业出版社

· 北京 ·

纳米零价铁为处理水中重金属和含氯有机物污染提供了新途径。

《包裹型纳米零价铁的制备与应用》主要介绍了水中重金属和含氯有机污染物的现状,纳米零价铁的性能及应用状况;流变相反应在制备纳米材料中的应用;包裹型纳米零价铁的制备与表征;重点介绍了包裹型纳米铁在处理水中重金属和含氯有机物以及复合污染物中的还原反应的机理、影响因素等;多孔陶粒负载纳米零价铁处理含磷废水等内容。

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高校师生使用,也可供从事环境污染治理和材料研究等相关领域的科研人员和技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

包裹型纳米零价铁的制备与应用/成岳著. —北京:
化学工业出版社, 2018. 1

ISBN 978-7-122-30493-3

I. ①包… II. ①成… 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 208433 号

责任编辑: 卢萌萌 刘兴春

文字编辑: 汲永臻

责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 高教社 (天津) 印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 332 千字 2018 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

随着世界经济的全球化,环境污染也日益呈现出国际化的趋势,全球性的环境污染和能源短缺引起了世界各个国家的广泛关注。种类繁多、有毒且难降解的污染物严重威胁着人类的身体健康与生存环境。其中,水资源污染、短缺给经济的可持续发展带来了严重的影响,而重金属废水又是最大的污染源之一。重金属毒性强、不可生物降解而且可在水体或动植物中富集,目前已经严重威胁着环境。重金属废水存在于各个行业中,如金属加工、电镀、塑料以及颜料的制备等生产过程中,未经处理的重金属废水排放给环境和人类生活带来严重的威胁。因此,有毒重金属废水的修复治理迫在眉睫。

水体的有机物污染在我国也很严重,有些水域环境的污染甚至已经威胁到人们身体健康及工农业生产。含氯有机物在水体中常见的二十多种有机污染物中占了将近一半,其中三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)是最常见的有机污染物。由于疏水性和难降解的特点, TCE 能在生物圈中不断地富集,成为水系和土壤中常见的污染物。

自从 Ginhams 和 O'Hannesin^[1] 提出金属铁屑可以用于地下水的原位修复以来,用纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron-NZVI)金属促进还原污染物已经成为一个非常活跃的研究课题。可渗透反应墙(PRB)地下水原位修复技术的出现,更是促进了 NZVI 还原技术的快速发展。纳米零价铁颗粒因其粒径小,颗粒具有较大的比表面积和表面能,具有优越的吸附性能和还原活性,已成为地下水原位修复中非常有效的反应介质材料,在环境污染修复中得到广泛的应用。目前,纳米铁粒子制备的方法比较多,有蒸发凝聚法、热等离子法、高能球磨法、固相还原法、液相还原法等。其中,液相还原法应用较多,其工艺相对简单,但该方法在制备过程中需要惰性气体进行保护,大大增加了制备的难度和成本。因此,找出一种简单高效的制备方法显得十分必要。

针对以上问题,本研究首次采用流变相反应法,以大分子有机物琼脂、羧甲基纤维素(CMC)和水溶性淀粉,环境友好型矿物高岭土(kaolin)、膨润土(bentonite)、沸石(zeolite)、分子筛及紫叶小檗树叶提取液合成了包裹型纳米零价铁,采用多孔陶粒负载纳米零价铁制备出更具应用前景的复合材料,并通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)等对所制得的样品形貌、结构和组成进行表征;考察了其对重金属 Cr(VI)、Ni(II)、Cu(II)、As(II)、Cd(II)、Zn(II)、Pb(II)的还原去除性能;以及采用多孔陶粒负载纳米零价铁处理含磷废水,探讨了其反应所符合的动力学模型和反应机理;考察了其对三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)、三氯甲

烷 (trichloromethane, TCM)、四氯化碳 (carbon tetrachloride, CTC) 及混合废水 Pb(II) -TCM 和 Ni(II) -TCE 的还原去除能力, 以及对磷的物理吸附、配位体交换反应及化学沉淀反应等进行了较深入的研究。

本书得以顺利出版, 得到了国家自然科学基金委员会和化学工业出版社的大力支持, 同时得到了景德镇陶瓷大学在经费方面的支持。本书大部分研究成果是由景德镇陶瓷大学研究生苏晓渊、郭磊、焦创、樊文井、范小丰、余淑珍、潘顺龙等完成。湛怡雯、余宏伟、吴新运、吕美玲、张素华、武浪、郭文婷、孙晓燕、宁清和欧阳智等在文字校对和图表整理方面做了大量工作, 在此表示衷心感谢。本书引用了部分书刊的资料、文献, 在此向所引用参考文献的作者致以谢意!

成 岳

2017 年 10 月

0 概述

0.1 水体污染严重性	001
0.2 纳米零价铁处理技术的应用	001
0.3 纳米零价铁在应用中存在的问题	002
0.3.1 铁的钝化	002
0.3.2 NZVI 的团聚和沉淀	002
0.3.3 铁自身毒性及纳米毒性	003
0.3.4 降解中间产物的毒性风险	003
0.3.5 回收难	003
0.4 提高反应活性的常用方法	003
0.4.1 有机分散剂改性	003
0.4.2 双/三金属复合改性	004
0.4.3 负载型 NZVI 材料	004
0.4.4 其他技术辅助	004
0.5 纳米零价铁制备技术	005
参考文献	006

1 水中重金属和含氯有机物的污染与处理

1.1 水污染及水中重金属的污染现状及危害	007
1.2 水体中重金属污染来源危害与处理技术	008
1.2.1 六价铬的来源、危害与处理技术	008
1.2.2 铅污染来源、危害与处理技术	010
1.2.3 砷污染来源、危害与处理技术	011
1.2.4 铜污染来源、危害与处理技术	013
1.2.5 镍污染来源、危害与处理技术	013
1.3 含氯有机污染物的来源、危害与处理技术	014
1.3.1 含氯有机污染物的来源、危害	014
1.3.2 脱氯技术国内外研究现状	015
1.4 纳米零价铁应用于水污染修复	016
1.4.1 纳米零价铁概述	016

1.4.2	纳米零价铁在环境中的应用	018
1.4.3	纳米零价铁在重金属修复方面的应用	018
1.4.4	纳米零价铁降解含氯有机物的应用	019
1.4.5	纳米零价铁与重金属和含氯有机物反应的机理研究	020
1.5	纳米零价铁的制备方法	025
1.5.1	纳米零价铁的结构性质	025
1.5.2	纳米零价铁的制备与改性	026
	参考文献	028

2 流变相反应法制备纳米材料

2.1	流变相反应	031
2.1.1	流变相反应的概念	031
2.1.2	流变相反应方法的特点	032
2.1.3	流变相反应原理及工艺	032
2.1.4	流变相反应方法的开发过程	033
2.2	流变相反应方法的分类	033
2.2.1	流变相反应以水为介质	033
2.2.2	有机溶剂作为流变相反应介质	034
2.3	流变相反应的应用	034
2.3.1	单晶材料	034
2.3.2	元素金属	034
2.3.3	金属氧化物	035
2.3.4	金属有机盐	036
2.3.5	高级电极材料	036
2.4	通过流变相反应法制备纳米材料及其应用	037
2.4.1	微纳米镍	037
2.4.2	纳米零价铁粒子	040
2.4.3	ZnO 纳米颗粒的制备	041
2.4.4	纳米晶体尖晶石型氧化物	043
2.4.5	Tb ³⁺ 掺杂的发光锌	046
2.4.6	负温度系数陶瓷材料	049
2.4.7	固有导电聚合物 (ICP)	051
2.4.8	锂电池正极材料 LiFePO ₄	055
2.5	使用流变相反应法需要注意的事项	058
	参考文献	059

3 包裹型纳米零价铁的制备与表征

3.1 有机物包裹纳米零价铁的制备与表征	063
3.1.1 主要试剂和仪器设备	063
3.1.2 样品的合成	063
3.1.3 测试与表征	066
3.1.4 结果与讨论	066
3.2 矿物包裹纳米零价铁的制备	074
3.2.1 包裹型纳米零价铁的制备	074
3.2.2 表征分析	074
3.3 分子筛包裹纳米零价铁的制备	076
3.3.1 MCM-22/NZVI 的制备	076
3.3.2 MCM-41/NZVI 的制备	079
3.3.3 MCM-48/NZVI 的制备	081
3.4 绿色合成纳米零价铁	085
3.4.1 紫叶小檗树叶提取液绿色合成纳米零价铁	086
3.4.2 茶叶提取液制备纳米零价铁	089
参考文献	092

4 包裹型纳米零价铁去除水中重金属离子的研究

4.1 Cu^{2+} 的处理研究	094
4.1.1 NZVI 对废水中 Cu^{2+} 的去除效果	095
4.1.2 Agar-NZVI 对废水中 Cu^{2+} 的去除效果	097
4.1.3 CMC-NZVI 对废水中 Cu^{2+} 的去除效果	099
4.1.4 Starch-NZVI 对废水中 Cu^{2+} 的去除效果	102
4.1.5 包裹型纳米零价铁去除 Cu^{2+} 的反应机理	104
4.2 $\text{Cr}(\text{VI})$ 处理试验研究	104
4.2.1 Agar-NZVI 对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除效果	105
4.2.2 CMC-NZVI 对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除效果	111
4.2.3 Starch-NZVI 对水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除效果	116
4.2.4 包裹型纳米零价铁去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应机理	120
4.2.5 MCM-41/NZVI 处理含铬废水	121
4.3 $\text{Pb}(\text{II})$ 处理研究	124
4.3.1 包裹型的纳米零价铁去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 的试验设计	125

4.3.2	MCM-22/NZVI 对含 Pb (II) 废水的处理	129
4.3.3	茶叶提取液制备纳米零价铁去除 Pb (II) 的试验设计	133
4.4	水中砷 (As) 的处理试验研究	136
4.4.1	实验所需药品和仪器	136
4.4.2	实验步骤	137
4.4.3	结果分析与讨论	138
4.4.4	反应产物回收	140
4.4.5	机理分析	140
4.5	铁粉去除电镀废水中锌镉离子的反应动力学研究	141
4.5.1	试验	141
4.5.2	分析与讨论	142
	参考文献	149

5 包裹型纳米零价铁降解水中含氯有机物的研究

5.1	降解水中 TCE	151
5.1.1	实验材料及仪器	151
5.1.2	TCE 降解试验	152
5.1.3	Agar-NZVI 对水中 TCE 的脱氯效果	153
5.1.4	CMC-NZVI 对水中 TCE 的去除效果	154
5.1.5	Starch-NZVI 对水中 TCE 的去除效果	155
5.1.6	反应动力学	157
5.1.7	反应后产物的 SEM 和 EDS 分析	160
5.1.8	包裹型纳米零价铁去除 TCE 的反应机理	162
5.2	降解地下水中三氯甲烷	163
5.2.1	TCM 降解柱实验	163
5.2.2	CMC-NZVI 对水中 TCM 的去除效果	164
5.2.3	Agar-NZVI 对水中 TCM 的去除效果	165
5.2.4	Starch-NZVI 对水中 TCM 的去除效果	166
5.2.5	NZVI 对水中 TCM 的去除效果	167
5.2.6	反应机理	169
5.3	紫叶小檗树叶提取液绿色合成纳米零价铁对地下水中 CTC 的去除效果	169
5.3.1	初始浓度对 CTC 去除率的影响	170
5.3.2	pH 值对 CTC 去除率的影响	170
5.3.3	投加量对 CTC 去除率的影响	170
5.3.4	反应动力学	171

5.3.5 反应机理	172
参考文献	173

6 包裹型纳米零价铁去除水中重金属-含氯有机物

6.1 去除水中 Ni^{2+} -TCE 的研究	174
6.1.1 实验材料及仪器	174
6.1.2 Ni^{2+} -TCE 的去除试验	175
6.1.3 包裹型纳米零价铁对水中 Ni^{2+} -TCE 的去除效果	176
6.1.4 反应机理探讨	178
6.2 CMC 包裹纳米零价铁处理水中三氯甲烷和铅正交试验	179
6.2.1 仪器与药品	179
6.2.2 TCM 和铅降解正交试验方法	179
6.2.3 TCM 和铅离子的测定	180
6.2.4 结果分析与讨论	181
6.2.5 最优条件下对三氯甲烷和铅的降解试验	185
6.2.6 三氯甲烷和铅的降解机理分析	185
参考文献	186

7 包裹型纳米铁处理染料废水

7.1 包裹型纳米铁降解活性艳蓝 (KN-R)	187
7.1.1 活性艳蓝 (KN-R) 简介	187
7.1.2 实验方法	187
7.1.3 CMC-NZVI 对活性艳蓝脱色率的影响	188
7.1.4 释放效果探索	190
7.1.5 CMC-NZVI 处理活性艳蓝吸附动力学研究	191
7.1.6 CMC-NZVI 对 KN-R 的脱色机理	192
7.2 MCM-48/NZVI 处理亚甲基蓝染料	193
7.2.1 亚甲基蓝	193
7.2.2 亚甲基蓝溶液的标准曲线	193
7.2.3 试验设计	193
7.2.4 正交试验结果分析	194
7.2.5 MCM-48/NZVI 降解亚甲基蓝染料的机理探讨	194
参考文献	196

8 多孔陶粒负载纳米零价铁处理含磷废水

8.1 多孔陶粒负载纳米零价铁的概述	197
8.2 含磷废水	198
8.2.1 磷的来源及危害	198
8.2.2 磷的去除方法	198
8.3 多孔陶粒	199
8.3.1 多孔陶粒的应用	199
8.3.2 多孔陶粒的除磷机制	200
8.4 试验内容	200
8.4.1 试验原理	200
8.4.2 试验的原料及药品	200
8.4.3 试验所用的仪器和设备	201
8.4.4 试验过程	201
8.4.5 磷酸盐的测定方法	202
8.4.6 静态吸附试验	203
8.4.7 多孔陶粒负载纳米铁处理含磷废水的试验	203
8.4.8 表征与性能分析	204
8.4.9 陶粒的再生	204
8.5 结果分析与讨论	204
8.5.1 静态吸附动力学研究	204
8.5.2 柱高(填充率)对磷去除率的影响	206
8.5.3 初始浓度对磷去除率的影响	206
8.5.4 溶液的 pH 值对去除率的影响	207
8.5.5 样品分析	208
8.6 多孔陶粒负载纳米零价铁的除磷机制	211
8.7 结论	212
参考文献	212

概述

我们都知道，在全球经济发展的浪潮中，资源与环境是人类遇到的两大难题，节约资源、保护环境的要求越来越高。

0.1 水体污染严重性

随着世界经济的全球化，环境污染也日益呈现出国际化的趋势，全球性的环境污染和能源短缺引起了世界各个国家的广泛关注。种类繁多、有毒且难降解的污染物严重威胁着人类的身体健康与生存环境。其中，水资源污染、短缺给经济的可持续发展带来了严重的影响，而重金属废水又是最大的污染源之一。重金属具有毒性强，不可生物降解而且可在水体或动植物中富集的特点，因此目前已经严重威胁着人类的生存环境。重金属废水存在于各个行业中，如金属加工、电镀、塑料以及颜料的制备等各个过程中，这些都给环境和人类生活带来严重的威胁。因此，有毒重金属废水的修复治理迫在眉睫。

目前，水体的有机物污染在我国也很严重，有些水域的污染情况已经严重地威胁到当地人民的身体健康和工农业生产。在水处理中存在一些化学性稳定、不易分解转化的难降解有机物，也称持久性有机污染物（POPs）。此类有机物对环境有潜在毒性，成分复杂多样且难被微生物代谢降解或降解效果难以达到要求，而且大部分污染物对微生物有一定的毒性作用和抑制作用。氯代有机物在水体中常见的 20 多种有机污染物中占将近一半，其中含氯有机物（如三氯乙烯）是水体污染中最常见的有机污染物。由于难降解和疏水性的特点，生物圈中的氯代有机物会不断富集，近年来氯代有机物已成为了土壤和水系较常见的污染物。

当前水资源匮乏，水体富营养化问题越来越严重，水体富营养化的关键因素是磷，水体富营养化在影响水体生态环境的同时也影响着我们的生活，如今尽管使用了比较多的方法限制含磷污水的污染，然而磷仍然是环境中一类棘手的污染物。

0.2 纳米零价铁处理技术的应用

零价铁（zero valent iron, ZVI）电负性较大 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$ ，广泛应用于水体、土壤中多种污染物的去除。纳米零价铁（nanoscale zerovalent iron, NZVI）技术是

ZVI 技术的改进和发展, 在环境治理和有毒废物处理中 NZVI 是最为被广泛研究的工程纳米材料。

关于 ZVI 除污始于 20 世纪 80 年代, 采用 ZVI 去除水中的四氯乙烯; 90 年代后期 Gillham 等用 ZVI 去除水中的三氯乙烯。自此, ZVI 修复水中各种污染物的研究就相继出现, 并有了相当好的研究成果。随着纳米技术的发展, 同时为了克服 ZVI 反应活性低的缺点, NZVI 技术引起了人们的广泛关注, 逐渐成为研究领域的热点。在过去的几十年, 关于 NZVI 技术做了大量的实验室研究, 如氯代有机物、溴代有机物、有机染料、农药、重金属及无机离子等。

纳米零价铁技术作为高新技术, 越来越受到人们的关注。NZVI 的研究也将从单纯的理论研究向实际应用中转变。面对环境问题日益恶化, 在对 NZVI 的强化改性过程中, 避免改性过程造成的二次污染将是对其研究的一个挑战。而采用绿色无污染的方法对 NZVI 进行改性, 增强 NZVI 的可重复利用性则是解决此问题的一个方向。从近几年的研究看, 可降解分散剂、绿色合成方法和合成材料的可重复性越来越受到重视。在未来一段时间内, 负载型 NZVI 改性因其高效、可重复利用性将得到更广的发展。现如今, 现代科技的发展越来越趋于学科交叉性发展, 将 NZVI 技术与其他技术结合将会是 NZVI 应用的一个趋势, 也将越来越受到各领域学者的关注。

0.3 纳米零价铁在应用中存在的问题

大量的研究表明, NZVI 对多种污染物质均有较好的去除效果。但由于其自身的物理、化学性质及其所在的环境等因素的影响, NZVI 在实际的应用中仍然存在许多问题。

0.3.1 铁的钝化

ZVI 本身在空气中就易被氧化, 形成钝化层使活性降低, 同时在降解污染物时会产生氢氧化物 [如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$] 和金属碳酸盐 (如 FeCO_3), 附着在污染物表面使其钝化。因此随着反应的不断进行, ZVI 去除污染物质的效率会不断下降, 难以保持长时间的去除效果。而 NZVI 具有更强的还原活性, 化学性质极不稳定, 一旦与空气接触, 甚至可能发生自然现象。因此, 无论是普通的铁粉还是 NZVI, 其表面活性都很难长期保持。

0.3.2 NZVI 的团聚和沉淀

NZVI 在制备过程中易团聚: 通常用 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的盐溶液制备 NZVI, 用一种强还原剂 (例如, 硼氢化钠) 将其还原为 Fe^0 。但由于其极高的反应性, 最初形成的 NZVI 粒子往往会与周围介质 (如溶解氧 (DO) 或水) 快速发生反应, 从而形成较大的颗粒或絮凝物, NZVI 反应性会迅速丧失。NZVI 在应用中也同样存在类似问题: NZVI 由于其本身粒度很小、比表面积大、表面能大及自身存在磁性等, 容易产生团聚, 使比表面积降低, 反应速率下降。例如 NZVI 在实际应用于土壤的原位修复中时, 将含高浓度 NZVI 的浆液直接注射到污染源或距污染源较近的地下, 由于磁力作用, 裸露的 NZVI 的流动性是有限的, 会迅速凝聚, NZVI 还未到达污染区域, 其本身就会发生团聚或者与土壤粒子结合而失去反应活性, 不能有效地发挥其去污效果。

0.3.3 铁自身毒性及纳米毒性

铁在水中是一种潜在的污染物，最大的允许浓度（EPA，maximum contaminant level，MCL）为 0.3mg/L。在饮用水的处理系统中，NZVI 还原过程中产生的铁离子对饮用水是一种二次污染，因此基于 NZVI 的材料在应用于饮用水处理时不得不将这一点考虑在内，若用于实际应用，需要反复验证材料的安全性。纳米材料对植物、动物、微生物、生态系统和人类健康的潜在风险已被人们广泛提及，但现在依然缺乏足够准确的了解。改性后的 NZVI 流动性增强，若直接作用于地下水，这些材料能稳定地存在于环境中，可以以较低的浓度进入含水层，进入饮用水系统，威胁生态环境和高级生物系统，纳米材料经改性后性能虽有提高但同时风险性也明显增强。

0.3.4 降解中间产物的毒性风险

当无机污染物作为电子受体被 NZVI 还原时，是一个从高价态到低价态的变化过程。对金属而言，一般认为大多数的低价态金属比高价态有更高的迁移活性，会更容易进入水相中，这样的还原对于污染控制不会有帮助。对酸根离子而言，如用 NZVI 去除硝酸盐的研究中，铵被认为是主要的最终产物，然而在过程中会有生成亚硝酸盐的风险，亚硝酸具有更强的毒性。

对有机物的降解同样存在这样的问题，可能比无机的更为复杂。零价金属仅仅考虑去除母体污染物恐不足以达到饮用水标准，因为部分脱氯后的反应产物或中间产物也可能对人类健康造成风险。Zhang 等在研究 NZVI 对高氯酸盐的去除时发现，反应几乎全部将水溶液中高氯酸盐降解为氯化物，也就不存在中间物质毒性的风险。因此，降解产物的毒性是 NZVI 在实际应用中不得不留意的问题，针对不同种类的污染物，不同种类的 NZVI，不同的反应条件、反应环境等因素，反应过程中的中间产物、反应路径需要仔细反复考证，以防止其他毒性物质的生成。

0.3.5 回收难

在实际修复中，地下水、土壤的成分都比较复杂，多种因素如水体 pH 值、离子强度、土壤组成、水体流速等都会对 NZVI 的迁移性能产生直接影响。此外，将 NZVI 的颗粒从污染区分离仍然是一个艰难的任务，经济成本较高，回收难度较大。

0.4 提高反应活性的常用方法

0.4.1 有机分散剂改性

有机分散剂改性是在 NZVI 的制备过程中，在其铁盐溶液中加入有机物分散剂，主要有两类：一类是活性官能团，另一类是可溶性的大分子链。前者通过静电结合使分散剂固定在 NZVI 粒子表面；后者主要是通过吸附改变粒子表面的电荷分布从而有效地控制 NZVI 颗粒粒径，防止颗粒团聚，提高反应活性。常用的分散剂有：乙醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉等。Wang 等在利用 NZVI 去除溴酸盐的研究中，用液相还原法制备 NZVI 时加入

了不同量的乙醇, 研究结果显示乙醇的含量可以明显影响合成 NZVI 的表面积。

0.4.2 双/三金属复合改性

双金属 NZVI 粒子是在 NZVI 中加入另一种金属, 使得 NZVI 的反应活性大幅提高, 新加入的金属主要有 3 种作用: ①可以减缓 NZVI 颗粒的氧化, 有助于其活性的保持; ②引入的金属可以作为加氢催化剂, 增加对氢的吸附以此提高对污染物的去除效率; ③与 Fe 构成原电池, 形成电池效应, 发挥降解作用。通常加入的典型金属是钯、铂、镍、银、铜。

0.4.3 负载型 NZVI 材料

为了克服 NZVI 颗粒粒径小, 不利于实际应用的缺点, 将 NZVI 颗粒均匀、分散地负载于某种材料表面, 可以有效防止 NZVI 颗粒的团聚, 保持其活性, 增强其稳定性, 同时也能使其更容易从水体系中分离, 提高回收率, 使其适用于反应器操作。通常将 NZVI 负载于膨润土、高岭土、树脂、氧化铝、氧化硅、沸石和活性炭等载体上。Zhang 等将 ZVI 负载在黏土上降解 NO_3^- , 研究表明: ZVI 在黏土上有较好的分散性, 其颗粒大小在 30~70nm, 同时能在 120min 内将 50mg/L 的 NO_3^- 完全降解, 其降解效率远远大于单独的 ZVI 和 ZVI 与黏土的混合物。

0.4.4 其他技术辅助

(1) 超声辅助

超声波是一种低能耗、清洁、高效的污水处理方法。超声波对 NZVI 常见两个方向的作用: 一是, 在制备纳米零价铁的时候应用超声波防止纳米零价铁的团聚; 二是, 在纳米零价铁与污染物质进行反应时可以辅助超声波。NZVI 的比表面积大, 吸附能力强, 能将超声空化产生的微气泡吸附在其表面, 强化超声波的空化作用。同时超声波产生极强烈的冲击波和微射流以及振动和搅拌作用, 使 NZVI 在水溶液中得到充分分散, 并去除其表面钝化膜, 从而大大提高对污染物的去除率和降解程度。Zhao 等在 20kHz 的超声波辐射下制备了 NZVI 颗粒, 并对 3-氯联苯进行脱氯反应。实验结果表明, 超声可以抑制 NZVI 的团聚, 有效地提高反应活性, 增强了对污染物质的去除效率。

(2) 类 Fenton 体系

ZVI-Fenton 体系对多种有机物有较好的去除效果, 它克服了单独 ZVI 还原和 Fenton 反应的缺点, ZVI 即是催化剂又充当还原剂。Liu 等用高岭土负载 NZVI 材料形成的类芬顿体系对直接黑 G (DBG) 偶氮染料进行氧化。高岭土阻止了 NZVI 的团聚, 同时强化了对 DBG 的吸附, 而 NZVI 则作为催化剂和还原剂加快了反应的进行。综上, NZVI 可与一种或多种物理、化学、生物技术的技术手段进行联用, 均有不错的去除效果。

目前此领域的实际应用相对还比较少, 虽已显示出对地下水体污染物的良好处理效果, 但在工程应用中还存在一些问题有待于进一步的研究。如地下水的成分比较复杂, 而且可能随时变化, 污染物质浓度减少的原因, 除了所投加纳米颗粒的贡献, 可能还有其他物质或者生物的作用, 而示范工程中没能同时设置一些对照监测点显示水质的自然变化, 对纳米颗粒的贡献没有更加充分的说明。此外, 纳米颗粒的投加量、投加方式、投加频率、pH 值、温度、压强等也还没有比较具体的方案。对于投加的纳米颗粒, 减少其在反应过程中有害物的

释放、终产物的环境友好性,在水体中的迁移及归宿问题也需要进一步的研究。纳米颗粒对水质环境、生态环境是否存在影响尤其是长期效果都有待进一步研究。对于该技术的实际应用,在可行性的基础上还需要考虑应用方式、孔隙介质非均质性与裂隙化介质的裂隙系统特征及其他水文地质条件的影响、气候的影响等。

实验室研究的结果充分证明了纳米零价铁对多种污染物质均有较好的作用效果,大多数也仅限于实验室研究阶段,在实际应用中依然存在许多问题亟待解决,需要进一步探索,如:

- ① 如何延长 NZVI 的使用时间, NZVI 材料潜在的生态毒性怎样量化、怎样避免;
- ② 关于其作用的机理争议一直存在,反应产物和反应途径还需要进行更加细致的研究;
- ③ 中间产物的毒性,如应用于饮用水的风险性;
- ④ 原位修复时,如何采用技术可行、经济合理的手段增加 NZVI 的流动性;
- ⑤ 研究 NZVI 的高效经济的回收技术;寻找最为经济、最为可靠的 NZVI 联用技术。

针对 ZVI 技术在不同的研究领域会存在不同的问题,在实际应用中应充分结合实际,具体问题具体分析。

0.5 纳米零价铁制备技术

综观近年来有关纳米铁的研制及修饰研究,仍然存在诸多问题;大多是在液相还原法基础上的改良,可总结为:①固定或稳定化材料的选择;②配制铁盐溶液所用液体的选择;③修饰材料添加方式及时机的选择。除此,并未突破液相还原法的基本思想。因此,并未真正地解决因液体介质高流动性而利于纳米粒子团聚的本质问题,以及对操作环境苛刻要求的难题。此外由于需将药品配制成溶液,当量大后必将造成资源的浪费,并对反应容器体积要求过大。

流变相反应,是指在反应体系中有流变相参与的化学反应。付真金等以乙酸镍、氢氧化铁和草酸为原料,用流变相反应法制备出前驱物,在不同温度下煅烧得到纳米镍铁氧体粉末。曹明澈以草酸和普通金属氧化物为原料,利用流变相反应先制备了单组分金属纳米 La_2O_3 、 MnO_2 和 Co_2O_3 ,以此为基础用同样的原料和工艺流程制备了纳米 $\text{La}_{0.98}\text{MnO}_{3.05}$ 和 LaCoO_3 ,由于流变体热交换良好,传热稳定,可以避免局部过热,并且温度容易调节;反应过程中,不必像液相反应过程那样考虑溶解度、酸碱度等因素的影响。宋力等用流变相反应法合成前驱物苯甲酸氧锆,苯甲酸氧锆在氮气气氛下于 700°C 分解 1.5h 得到高纯二氧化锆,属六方晶系,呈球形,平均粒径约为 20nm。以该 ZrO_2 为光催化剂,对对硝基氯苯进行光催化氧化,在 ZrO_2 加入量为 0.75g/L、对硝基氯苯起始质量浓度为 30mg/L、溶液 pH 值为 7、光照时间为 90min 的条件下,对硝基氯苯的降解率为 98%。

由此可以看到流变相反应的优点主要表现在以下几个方面:①在流变相体系中,固体微粒在流体中分布均匀、紧密接触,其表面能够得到有效的利用,反应能够进行得更加充分;②能得到纯净单一的化合物,产物与反应容器的体积比非常高,还可以避免大量废弃物的产生,有利于环保,是一种高效、节能、经济的绿色化学反应;③流体热交换良好,传热稳定,可以避免局部过热,并且温度容易调节;④在流变相体系中,许多物质会表现出超浓度现象和新的反应特性,甚至可以通过自组装得到一些新型结构和特异功能的化合物;⑤用流

变相反应技术很容易获得纳米材料和非晶态功能材料。这些特点也符合当今社会绿色化学发展的要求及工业生产节能环保的要求。

参 考 文 献

- [1] Yan W, Herzing A A, Li X, et al. Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (11): 4288-4294.
- [2] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe⁰ [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 30 (1): 66-71.
- [3] Yun D M, Cho H H, Jang J W, et al. Nano zero-valent iron impregnated on titanium dioxide nanotube array film for both oxidation and reduction of methyl orange [J]. *Water research*, 2013, 47 (5): 1858-1866.
- [4] Pang Z, Yan M, Jia X, et al. Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite-supported nanoscale zerovalent iron: Preparation, characterization and influence factors [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26 (2): 483-491.
- [5] Lin Y, Chen Z, Megharaj M, et al. Degradation of scarlet 4BS in aqueous solution using bimetallic Fe/Ni nanoparticles [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2012, 381 (1): 30-35.
- [6] Chiueh C C, Rauhala P. The redox pathway of S-nitrosoglutathione, glutathione and nitric oxide in cell to neuron communications [J]. *Free radical research*, 1999, 31 (6): 641-650.
- [7] Huang P, Ye Z, Xie W, et al. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles [J]. *Water research*, 2013, 47 (12): 4050-4058.
- [8] Woo H, Park J, Lee S, et al. Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction [J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 146-152.
- [9] US EPA, Drinking water standards and Health Advisories Tables [EB/OL]. <http://water.epa.gov/drink/standards/hascience.cfm#dw-standards>, 2014-04-01.
- [10] Arnold W A, Roberts A L. Pathways of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Zn (0) [J]. *Environmental science & technology*, 1998, 32 (19): 3017-3025.
- [11] Cao J, Elliott D, Zhang W. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, 7 (4-5): 499-506.
- [12] Wang Q, Snyder S, Kim J, et al. Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity [J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43 (9): 3292-3299.
- [13] Zhang Y, Li Y, Li J, et al. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171 (2): 526-531.
- [14] Zhao D, Chen Z, Wu X. Dechlorination of 3-Chlorobiphenyl by nZVI Particles Prepared in the Presence of 20kHz Ultrasonic Irradiation [J]. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 2013, 5 (20): 4914-4919.
- [15] Liu X, Wang F, Chen Z, et al. Heterogeneous Fenton oxidation of Direct Black G in dye effluent using functional kaolin-supported nanoscale zero iron [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 (3): 1936-1943.
- [16] 付真金, 廖其龙, 卢忠远, 唐纯培. 流变相-前驱物法制备纳米镍铁氧体粉末. *精细化工*, 2007, 24 (3): 217~220.
- [17] 曹明澈. 流变相反应制备纳米 LaMO₃ 及热分解动力学研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
- [18] 宋力, 宋玲, 徐喜梅, 张克立. 纳米二氧化锆的制备及其对对硝基氯苯的降解. *信阳师范学院学报*, 2006, 19 (2): 206~209.