

刘凯, 庞志华, 李小明, 等. 2011. 有机蒙脱石负载纳米铁去除 4-氯酚的研究[J]. 环境科学学报, 31(12): 2616-2623

Liu K, Pang Z H, Li X M, et al. 2011. Investigation on the removal of 4-chlorophenol using nanoscale zero-valent iron supported on organomontmorillonite [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(12): 2616-2623

## 有机蒙脱石负载纳米铁去除 4-氯酚的研究

刘凯<sup>1,2</sup>, 庞志华<sup>3,\*</sup>, 李小明<sup>1,2,4</sup>, 谌建宇<sup>3</sup>, 罗隽<sup>3</sup>

1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082
2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082
3. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655
4. 广西大学环境学院, 南宁 530004

收稿日期: 2011-03-03      修回日期: 2011-04-07      录用日期: 2011-04-29

**摘要:** 采用离子交换法制备了有机改性蒙脱石(CMt), 以此为载体和分散剂, 通过液相还原过程成功制备出负载型纳米零价铁颗粒(NZVI-CMt), 并对其结构利用 XRD、SEM 等手段进行表征. 同时, 借助高效液相色谱法(HPLC)分析研究了不同条件下合成材料对 4-氯酚(4-CP)的去除情况, 并对降解机理进行了探讨. 结果表明: 制备出的负载型纳米零价铁颗粒分散性良好, 粒径在 1~100 nm 范围内; 25 °C 条件下, 30 min 内 NZVI-CMt 对初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 4-CP 可达到 90% 的去除效果, 合成材料能应对不同浓度 4-CP 的冲击并保持优良的去除率; NZVI-CMt 对 4-氯酚的去除作用包括吸附和降解两种途径, 温度对去除途径的选择有明显影响; NZVI-CMt 对 4-CP 的优良吸附性有利于 Fe<sup>0</sup> 的传质, 进而增强了 4-CP 的降解效果.

**关键词:** 有机蒙脱石; 负载型纳米铁; 4-氯酚; 吸附; 还原

文章编号: 0253-2468(2011)12-2616-08      中图分类号: X703.1      文献标识码: A

## Investigation on the removal of 4-chlorophenol using nanoscale zero-valent iron supported on organomontmorillonite

LIU Kai<sup>1,2</sup>, PANG Zhihua<sup>3,\*</sup>, LI Xiaoming<sup>1,2,4</sup>, CHEN Jianyu<sup>3</sup>, LUO Jun<sup>3</sup>

1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082
2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082
3. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655
4. College of Environment, Guangxi University, Nanning 530004

Received 3 March 2011;      received in revised form 7 April 2011;      accepted 29 April 2011

**Abstract:** Organomontmorillonite (CMt) prepared by ion exchange method was used as carrier and dispersing agent for synthesizing Nanoscale zero-valent iron (NZVI), by adopting aqueous reducing technique. The NZVI (NZVI-CMt) was characterized by XRD and SEM. The removal rate of 4-chlorophenol by NZVI-CMt was investigated under different conditions. In addition, the degradation mechanism of 4-chlorophenol was discussed. The experimental results demonstrated that the supported NZVI was well-dispersed, with a particle size range of 1~100 nm. When the initial concentration of 4-chlorophenol was 10 mg·L<sup>-1</sup>, the removal rate by NZVI-CMt reached 90% after 30 min under 25 °C. In addition, the NZVI-CMt performed good removal efficiency as the 4-CPs concentration varied. In this process 4-CPs were removed by two pathways, adsorption and degradation. Temperature was an important factor influencing the removal pathway. With excellent absorbability, NZVI-CMt enhanced the effect of 4-CPs degradation by raising the efficiency of mass transmission of Fe<sup>0</sup>.

**Keywords:** organomontmorillonite; supported nanoscale zero-valent iron; 4-CP; adsorption; degradation

### 1 引言( Introduction)

氯酚(Chlorophenols, CPs)类有机物是一类毒性

很强, 且对生物体有较强“三致”作用的持久性有机污染物, 通常少量的 CPs 即可引起水体污染, 中国环境监测中心站和美国 EPA 均已将 CPs 的大部分同

基金项目: 水体污染控制与治理国家重大科技专项( No. 2008ZX07211-004)

Supported by the Major Specialized Science and Technology Program for Control and Treatment of Water Pollution( No. 2008ZX07211-004)

作者简介: 刘凯(1986—), 男, E-mail: kezmando@sina.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: pangzhihua@scies.org

Biography: LIU Kai(1986—), male, E-mail: kezmando@sina.com; \* Corresponding author, E-mail: pangzhihua@scies.org

分异构体列为优先控制污染物(中华人民共和国环境保护部,国家质量监督检验检疫总局,2002;US EPA,1998)。由于 CPs 具有广谱杀菌特性,因此被广泛用于防腐剂、杀菌剂、农药等工业中,大量的使用导致 CPs 经事故泄露或直接排放等途径进入自然水体,从而给自然环境造成了极大危害。

研究发现,卤代基的存在使得 CPs 具有较强的抗生物降解能力,常规的生物处理工艺难以对其实现理想的降解效果(Wang *et al.*, 2000)。臭氧氧化法(胡俊等,2005)、辐射法(Zona *et al.*, 1999)、超声波法(戴友芝等,2007)等方法虽具有良好的降解效果,但因受限于应用条件而难以推广。自 Gillham 等(1994)提出零价铁可用于地下水的原位修复以来,零价铁作为一种有效的还原剂在环境修复领域备受关注(Agrawal *et al.*, 1996; Nam *et al.*, 2000)。纳米零价铁更是凭借粒径小、反应活性高及对环境友好等特点,在还原脱卤方面表现出非常明显的优势(程荣等,2007;徐新华等,2004;Varanasi *et al.*, 2004)。

尽管纳米铁材料性能优异,但主要通过表面反应来降解氯代有机物的纳米零价铁(Matheson *et al.*, 1994),其降解效率受到  $Fe^0$  传质能力的限制,液相中疏水性有机物与纳米铁的不同极性会导致  $Fe^0$  与污染物间的电子转移效率低而难以充分发挥作用,纳米颗粒细小而极易团聚的特点也影响了零价铁的活性。研究表明,将纳米铁负载于多孔吸附介质上被认为是获得高效、稳定纳米铁的一种有效途径(Üzüüm *et al.*, 2008;赵宗山等,2008)。蒙脱石具有比表面积大、吸附性能优良且原料廉价易得等特点,经有机改性后更可获得良好的疏水性使其成为有机物的优良吸附剂。因此,本实验以有机蒙脱石为载体,以  $FeSO_4$  与  $NaBH_4$  为原料,通过液相还原过程制备负载型纳米铁颗粒,并利用 XRD、SEM 等手段对其结构进行表征。同时,借助 HPLC 分析,研究不同条件下的合成材料对 4-CP 的去除效果,重点研究氯酚初始浓度、材料种类及反应温度对去除效果的影响,并对去除机理进行探讨,以期通过明确材料去除污染物的途径,为最大限度发挥材料去污能力提供指导。

## 2 材料与方法(Materials and methods)

### 2.1 实验材料

钠基蒙脱石系浙江安吉产高纯度钠基蒙脱石,

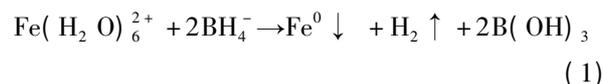
其蒙脱石含量为 90%,阳离子交换容量(Cationic Exchange Capacity,CEC)为  $1.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、七水合硫酸亚铁、硼氢化钠、4-氯酚、苯酚、无水乙醇等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

### 2.2 蒙脱石的有机改性

通过离子交换过程进行有机改性,具体方法为(Zhu *et al.*, 1997):将 5.0 g 已于  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥并放置冷却的钠基蒙脱石加入到盛有 200 mL 去离子水的三角烧瓶中,同时加入 1 倍 CEC 的 CTMAB,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌反应 2 h 后将改性产物离心、洗涤多次,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,研磨产物过 100 目筛,最后于  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  下活化产物 2 h,冷却、保存备用。由此制得的有机改性蒙脱石以 CMt 命名。

### 2.3 有机蒙脱石负载纳米铁、纳米铁颗粒的制备

通过液相还原的方法制备负载型纳米铁,具体方法为(Shahwan *et al.*, 2009; Fan *et al.*, 2010):于盛有 200 mL 去离子水的烧杯中加入 5.0 g 有机蒙脱石,同时按铁/土质量比 1:4 的比例加入一定量  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,常温搅拌分散 6 h 后逐滴加入新配制的  $NaBH_4$  溶液 100 mL, B/Fe 比为 3:1(物质的量比)。滴加过程中持续搅拌,随着  $NaBH_4$  的加入,溶液逐渐变黑,说明发生还原反应,反应式如下:



滴加完毕继续搅拌 0.5 h,随后将产物抽滤分离,并用无水乙醇洗涤 2 次,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h,由此制得的负载型纳米铁以 NZVI-CMt 命名。

出于对照的目的制备了纳米铁颗粒,方法与负载型纳米铁制备方法相同,制备过程无蒙脱石参与,产物表示为 NZVI。

### 2.4 测定方法

产品的物相鉴定采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪( $Cu \text{ } K\alpha$  辐射, 40 kV、40 mA)进行分析。晶粒尺寸( $D$ )由 Scherrer 公式:  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  计算,其中,  $k$  为 Scherrer 常数,  $\lambda$  为入射 X 光波长(nm),  $\theta$  为衍射角( $^\circ$ ),  $\beta$  为衍射峰的半高峰宽(rad)。本实验中  $k = 0.89$ ,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ 。

纳米铁颗粒粒径及结构表征采用德国 LEO 1530 VP 场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行分析。测试时将样品与乙醇溶液配成悬浮液,取少量悬浮液于铜导电胶带上,酒

精蒸发后进行镀金、观察。

溶液中 4-氯酚及其降解产物采用日本岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪测定,测定条件为: SupelcosilTMKC-18 色谱柱 (25 cm × 4.6 mm, 5 μm), UV-Vis 检测器, 检测波长 280 nm, 流动相甲醇、水、乙腈, 流速 1 mL·min<sup>-1</sup>。

氯离子浓度采用离子选择电极法测定, 仪器为雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计, 配以江苏江分电分析仪器有限公司产 301 型氯离子选择电极和 801 型双液接饱和甘汞电极。

### 2.5 氯酚降解试验

以 100 mL 具塞锥形瓶为反应器, 每个反应器中加入适量 4-氯酚溶液及降解材料, 密封后置于恒温振荡箱中, 控制转速为 150 r·min<sup>-1</sup>, 定时取样并用 HPLC 分析, 离子选择电极等手段测定 4-氯酚及其还原产物的浓度。

## 3 结果( Results)

### 3.1 样品的表征

图 1 为样品 NZVI、NZVI-CMt、CMt 的 XRD 图谱。与 CMt 衍射图相比, NZVI 和 NZVI-CMt 均在  $2\theta = 44.7^\circ$  处出现了  $\alpha$ -Fe 特征峰, 其区别在于单纯铁纳米颗粒衍射峰尖锐且强度高, 负载型铁纳米颗粒衍射峰宽化弥散而难以分辨, 说明负载型纳米铁颗粒晶粒尺寸较单纯纳米铁细小。根据 Scherrer 公式计算, NZVI 对应晶粒尺寸约为 12 nm, 而 NZVI-CMt 仅为 10 nm, 其结果与以上结论相吻合。

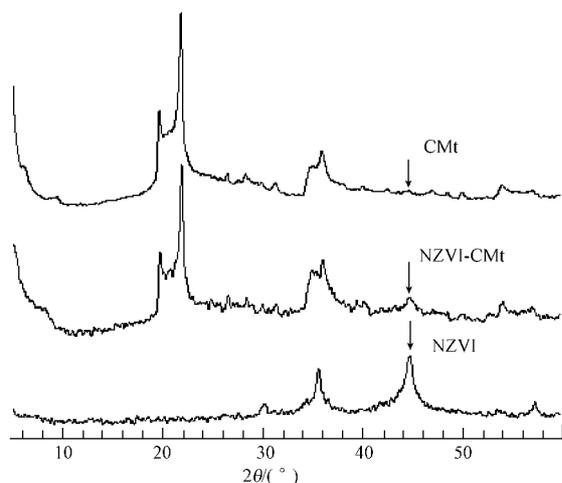


图 1 NZVI、NZVI-CMt 和 CMt 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NZVI, NZVI-CMt and CMt

NZVI 与 NZVI-CMt 的电镜扫描结果见图 2。图

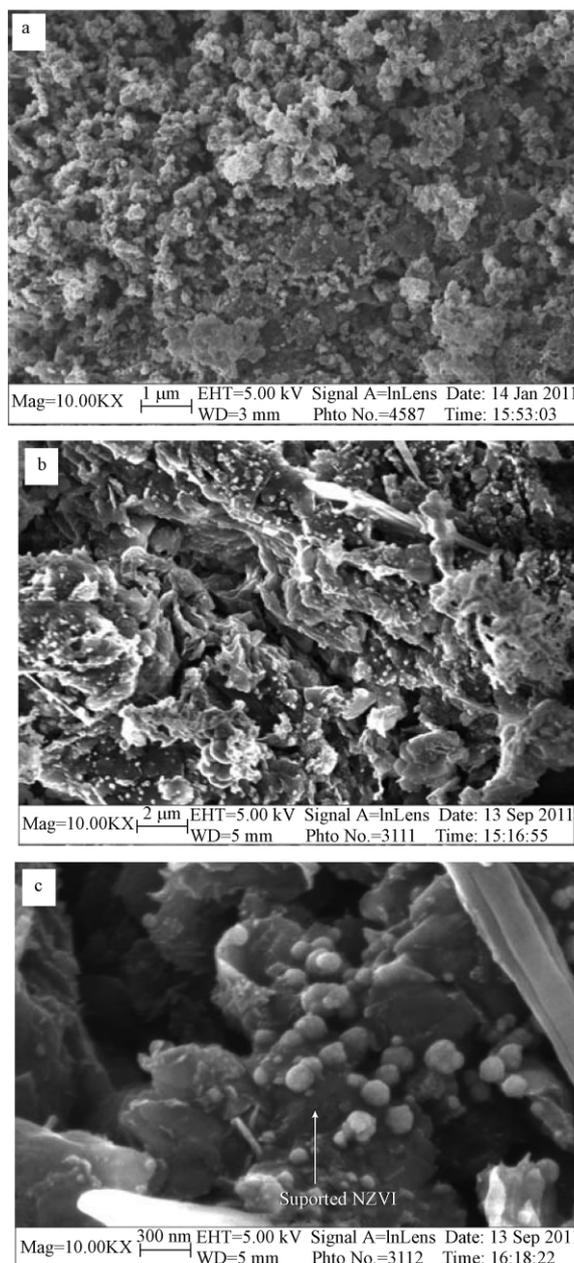


图 2 NZVI(a) 和 NZVI-CMt(b,c) 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the NZVI(a) and NZVI-CMt(b,c)

2a 结果显示, 在没有引入蒙脱石的情况下, 铁材料的团聚现象严重。图 2b 与图 2c 的测定结果与图 2a 形成鲜明对比, 显示出负载纳米铁颗粒在有机改性蒙脱石上分散良好, 粒径处于 1~100 nm 之间。表征结果说明 CMt 的引入提高了铁纳米颗粒的分散性, 抑制了铁纳米颗粒间的接触和长大, 在保证粒径细小的同时能有效防止团聚现象的发生。

### 3.2 4-氯酚初始浓度对降解的影响

以 100 mL 具塞三角烧瓶为反应器, 取 50 mL 初始浓度分别为 10、25、50 mg·L<sup>-1</sup> 的 4-CP 溶液及

0.15 g NZVI-CMt 放入反应器中,密封后在 25 °C 恒温振荡箱中进行反应,定时取样,分析残留 4-CP 浓度(相对浓度  $C/C_0$ ),并作浓度随时间变化的曲线,结果见图 3a. 图 3a 的结果表明,随着 4-CP 初始浓度的增大,4-CP 的去除率略有降低,剩余浓度有所增加,总去除量亦有所增加. 反应初期 4-CP 剩余浓度迅速降低,此过程在前 5 min 表现得尤其明显;随后 4-CP 的浓度变化趋于平缓,到 30 min 时,初始浓度 10、25、50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 4-CP 溶液去除率分别可达 90%、88%、87%;30 min 后,50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  组的剩余 4-CP 浓度又略微升高,其它两组平缓下降. 2 h 时 4-CP 的去除率分别为 94%、90%、83%.

吸附作用的存在使 4-CP 的浓度变化无法准确反映降解规律,为研究负载铁降解性能随氯酚初始浓度的变化规律,特以降解产物氯离子为研究对象,以它的浓度(相对浓度)变化来间接反映氯酚的脱氯降解情况,其结果如图 3b 所示. 由图 3b 可见,氯离子的释放率随氯酚初始浓度的升高而降低,反应 15 min 时,初始浓度为 10、25、50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 4-CP 溶液氯离子释放率分别为 58.2%、41%、24.4%. 而在释放量方面,50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  组的 4-CP 释放氯离子量为最大. 结果表明,初始浓度的增大会使氯酚的脱氯率降低,但氯酚的绝对降解量是升高的.

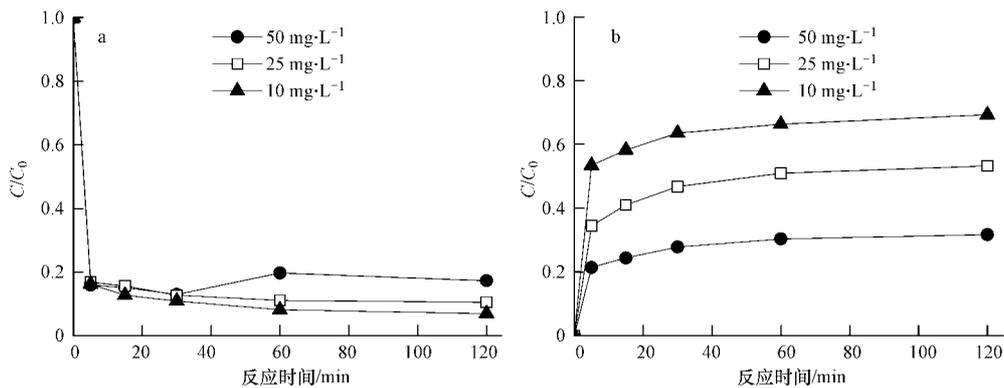


图 3 不同初始浓度下 4-氯酚残留量 (a) 和氯离子释放量 (b) 随时间的变化曲线

Fig. 3 The effect of initial concentration on the removal of 4-CP (a) and the release of  $\text{Cl}^-$  (b)

### 3.3 不同材料对 4-CP 去除率的影响

分别采用 CMt (0.12 g)、NZVI-CMt (0.15 g) 及与 NZVI-CMt 中等量的 NZVI (0.03 g) 对 50 mL 浓度

为 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 4-CP 溶液进行去除试验,分析残留 4-CP 浓度及生成氯离子浓度,结果见图 4.

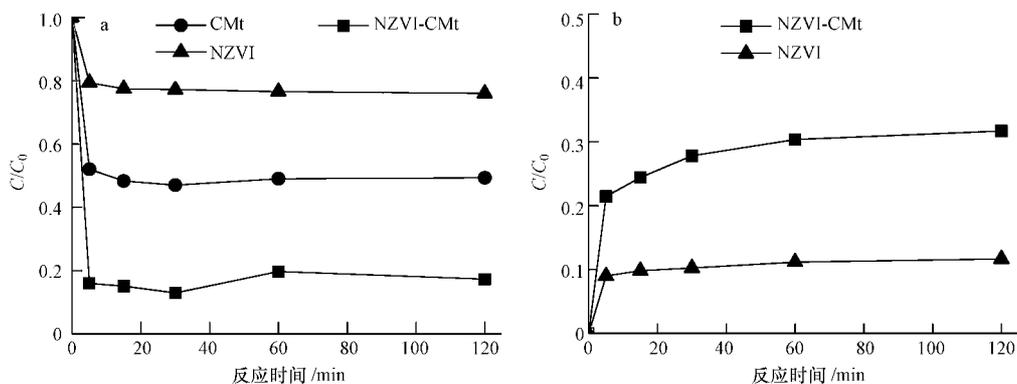


图 4 不同材料下 4-氯酚去除率 (a) 和氯离子释放量 (b) 随时间的变化曲线

Fig. 4 The effect of different catalysts on the removal of 4-CP (a) and release of  $\text{Cl}^-$  (b)

对比发现,相同试验条件下反应 60 min 后, NZVI 对 4-CP 的去除率仅为 23.4%,CMt 为 50%,而 NZVI-CMt 短时间内的去除率可达到 80% 以上,

高于同等条件下纳米铁粉及有机蒙脱石对 4-氯酚去除效率之和. 氯离子浓度变化显示(图 4b), NZVI 与 NZVI-CMt 两种材料降解 4-CP 过程中氯离子的

释放具有相似的规律(实验中 CMt 组未检测到氯离子的释放),前 10 min 为反应发生的主要阶段,在此时间段内氯离子被迅速大量释放,5 min 时氯离子释放量已分别可达 8.9%、21.4%。之后,氯离子的浓度持续升高,但增速较为缓慢,至反应 2 h 时 NZVI 组释放氯离子量为 11.6%。另外,在铁含量相同的条件下,NZVI-CMt 降解 4-CP 的效率远好于 NZVI,这表明 NZVI-CMt 对氯酚的吸附作用和还原作用间具有明显协同性。

### 3.4 温度的影响

以 100 mL 具塞三角烧瓶为反应器,分别在

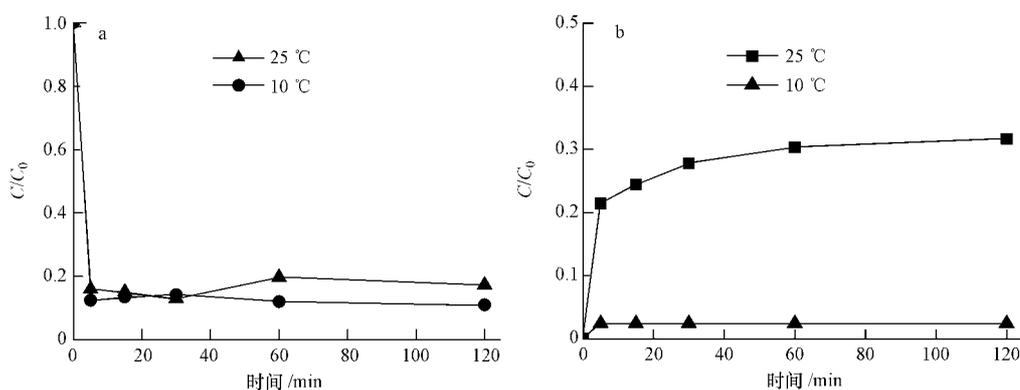


图5 不同温度下4-氯酚残留量(a)与氯离子释放量(b)随时间变化曲线

Fig. 5 The effect of temperature on the removal of 4-CP (a) and the release of  $Cl^-$  (b)

## 4 讨论(Discussion)

### 4.1 4-CP 的去除途径

图3的曲线规律反映了4-氯酚的去除途径:氯酚的去除是吸附和降解共同作用的结果,反应初期,具有较大比表面积及较强表面吸附能力的NZVI-CMt对4-CP表现出强大的吸附作用,导致4-CP浓度的迅速降低;吸附过程进行的同时,被吸附的部分4-CP在NZVI-CMt表面与纳米 $Fe^0$ 发生接触降解,使剩余4-CP浓度进一步降低;另外,部分吸附的4-CP发生了解吸,且30 min后解吸速率优于吸附速率,导致30 min后 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 组剩余4-CP浓度的升高。

### 4.2 不同材料对4-CP去除率的影响

纳米零价铁与4-氯酚间传质能力的提高是协同性得以体现的原因。研究表明(程荣等,2007),氯酚类有机物被纳米 $Fe^0$ 降解的过程包括 $Fe^0$ 原子迁移、4-CP与 $Fe^0$ 原子接触降解、产物迁移3个步骤,其中, $Fe^0$ 的迁移过程是降解过程的重要限速步骤。本研究选用比表面积大、疏水性好的有机改性蒙脱

石作为纳米铁载体,对氯酚良好的吸附能力使大量氯酚富集在其表面活性位点,缩短了 $Fe^0$ 原子的迁移路程,大大提高了负载纳米铁与4-CP之间的传质能力,从而明显提高了纳米铁的还原性能。

可见,制得的NZVI-CMt材料能很好地解决 $Fe^0$ 与有机污染物间的传质问题,提高降解效率,更有助于充分发挥铁的还原能力。

10 °C和25 °C条件下对50 mL浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的4-CP溶液进行降解反应,NZVI-CMt投加量均为0.15 g,分析4-CP的剩余浓度及释放氯离子浓度,结果见图5。

图5结果显示,10 °C条件下4-CP的去除率高于25 °C,说明低温更有利于4-氯酚的去除,但与去除率随温度变化规律不同的是,产生的氯离子浓度始终是25 °C明显高于10 °C,而10 °C下仅能检测到微量氯离子。

温度对4-CP去除量及降解量有显著影响,结合4-氯酚的去除途径,对造成这些现象的原因可作出如下解释。

吸附作用是4-氯酚得以去除的主要途径之一,此吸附过程为物理吸附,解吸过程伴随着吸附的进行。吸附与解吸过程受温度影响较大,低温有利于吸附,高温有利于解吸。10 °C下NZVI-CMt拥有对4-氯酚更为优异的吸附能力,所以去除率高;而较高的温度(25 °C)提高了解吸程度,导致25 °C条件下30~60 min时间段内发生了明显的解吸现象。

### 4.3 温度对4-CP去除过程的影响

作为降解产物,氯离子的浓度能粗略反应4-CP的降解程度。在去除率更高的10 °C下仅能检测到微

量氯离子存在,说明零价铁降解 4-CP 的反应在 10 °C 下难以发生,但不排除 10 °C 下零价铁对 4-CP 的降解主产物为含氯物质的可能. HPLC 的测试结果显示(图 6),10 °C 下反应 30 min 时, HPLC 谱图中除了 8.870 min 的 4-CP 特征峰外,并无其它特征峰出现,说明 4-CP 在低温下难以降解,其去除以吸附作

用为主. 而 25 °C 下 60 min 时氯离子达到 30.3% 的释放率,证实了 25 °C 下降解反应的发生.

比较可见,不同的温度下 NZVI-CMt 对 4-CP 具有不同的去除途径. 温度低时,吸附为主要去除途径;温度高时,除了吸附外,还存在零价铁对氯酚的降解.

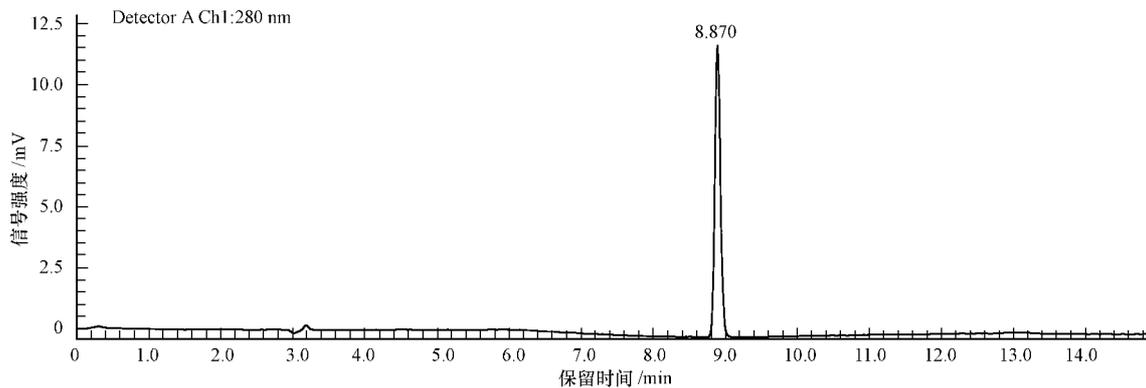


图 6 10 °C 下 4-CP 经过 NZVI-CMt 降解后的 HPLC 谱图

Fig. 6 HPLC image of the reduction products of 4-CP by NZVI-CMt at 10 °C

#### 4.4 作用机理探讨

有机蒙脱石负载纳米铁对 4-氯酚的去除作用包括吸附和降解两种机制. 经过有机改性的蒙脱石具有优良的疏水性能,较大的比表面积使其对 4-CP 拥有良好的吸附能力. 在搅拌条件良好的反应体系里, NZVI-CMt 会在 4-氯酚溶液中迅速扩散,在 4-氯酚分子和 NZVI-CMt 快速的迁移过程中,具有极性的 4-氯酚分子通过表面吸附作用被迅速富集于 NZVI-CMt 表面,此吸附过程为物理吸附. 物理吸附并不稳定,解吸过程伴随着吸附作用而进行,当 NZVI-CMt 达到吸附平衡后,解吸过程的存在使得

4-CP 的去除率有所降低.

4-CP 被吸附到 NZVI-CMt 的表面与纳米铁接触后,随即发生降解. 利用 HPLC 对降解产物进行鉴定(图 7),发现除了 8.870 min 处的 4-CP 特征峰外,仅在 6.194 min 出现苯酚特征峰,利用 HPLC 及离子选择电极标准曲线计算发现,4-CP 的降解量与苯酚的生成量具有明显相关性,说明零价铁对 4-氯酚的降解以脱氯为主,苯酚为唯一产物. 反应初期,体系中具有氧化性的  $O_2$ 、 $H_2O$  将  $Fe^0$  氧化,可能发生如下反应:

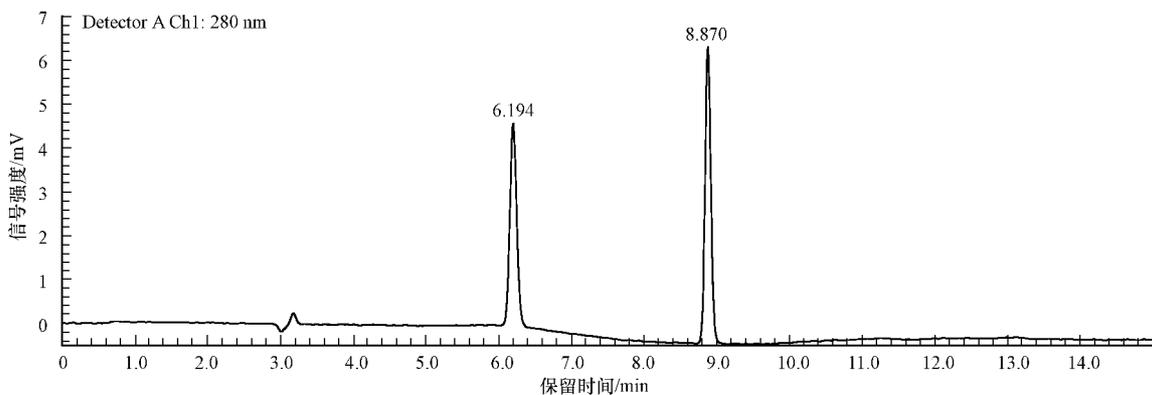
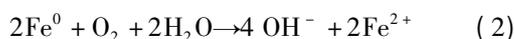
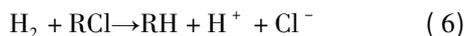
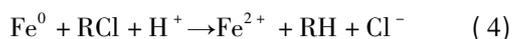


图 7 25 °C 下 4-CP 经过 NZVI-CMt 降解后的 HPLC 谱图

Fig. 7 HPLC image of the reduction products of 4-CP by NZVI-CMt at 25 °C



$\text{Fe}^0$ 及反应(2)、(3)所产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2$ 均具还原性,均可造成4-CP的脱氯降解(Wang *et al.*, 2008; Matheson *et al.*, 1994),具体过程如下:



在没有有效催化剂存在的情况下, $\text{H}_2$ 难以发挥还原作用(Matheson *et al.*, 1994).溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 作为还原剂有一定的还原脱卤能力,但其反应过程非常缓慢(Doong *et al.*, 1992),Deng等(1999)通过在降解试验中掩蔽 $\text{Fe}^{2+}$ ,发现 $\text{Fe}^{2+}$ 对降解效果并无大的影响,从而证明 $\text{Fe}^{2+}$ 参与反应的数量有限.此外, $\text{Fe}^{2+}$ 易与产物 $\text{OH}^-$ 发生反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 并被迅速氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,表现为反应体系变为棕黄色,此反应进一步降低了可参与降解的 $\text{Fe}^{2+}$ 数量,因此 $\text{Fe}^0$ 是反应的主要参与物,零价铁表面直接电子转移是还原反应的主要机理.

## 5 结论(Conclusions)

1) 以有机蒙脱石为载体,通过液相还原法成功制备了负载型零价纳米铁(NZVI-CMt),其颗粒分散性良好,粒径小于100 nm.

2) 25 °C下,NZVI-CMt对初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的4-CP溶液可在30 min内实现90%的去除效果.随着4-CP初始浓度的增大,其相对降解率降低,但绝对降解量升高,即使在初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,4-CP去除率仍可达83%.可见,不同浓度的4-氯酚溶液均能保持优良的去除率.

3) NZVI-CMt能提高 $\text{Fe}^0$ 与有机污染物间的传质效率,其对4-CP的降解率高于相同铁含量的纳米铁(NZVI)对4-CP的降解效率,总去除率大于与NZVI-CMt含量相同的纳米铁粉及有机蒙脱石对4-氯酚去除率之和,体现出吸附作用和还原作用间的明显协同性.

4) NZVI-CMt对4-CP的去除途径包括吸附、降解两种机制.温度对4-CP的去除途径影响明显,在低温下降解反应难以发生,4-CP的去除以吸附作用为主,温度较高时,除吸附外还发生明显的还原脱氯,苯酚是主要降解产物.

责任作者简介:庞志华(1974—)男,高级工程师,主要从事水污染控制与生态修复技术研究及应用. E-mail: pangzhihua@scies.org.

## 参考文献(References):

- Agrawal A, Tratnyek P G. 1996. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal [J]. *Environ Sci Technol*, 30(1): 153-160
- 程荣, 王建龙, Zhang W X. 2007. 纳米 $\text{Fe}^0$ 作用下4-氯酚的脱氯特性及机理[J]. *环境科学*, 28(3): 578-583
- Cheng R, Wang J L, Zhang W X. 2007. Reductive dechlorination of 4-chlorophenol using nanoscale iron [J]. *Environmental Science*, 28(3): 578-583 (in Chinese)
- 戴友芝, 朱飞, 李芬芳, 等. 2007. 超声波/零价铁(US/Fe)协同降解氯酚类化合物的QSPR研究[J]. *环境科学学报*, 27(2): 252-256
- Dai Y Z, Zhu F, Li F F, *et al.* 2007. Quantitative structure property relationships study on degradation of chlorophenols by US/Fe [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(2): 252-256 (in Chinese)
- Deng B, Burris D R, Campbell T J. 1999. Reductive of vinyl chloride in metallic iron-water systems [J]. *Environ Sci Technol*, 33(15): 2651-2656
- Doong R A, Wu S C. 1992. Reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutions containing ferrous and sulphide ions [J]. *Chemosphere*, 24(8): 1063-1075
- Fan M D, Yuan P, Chen T H, *et al.* 2010. Synthesis characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(11): 1092-1099
- Gillham R W, O'Hannesin S F. 1994. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. *Ground Water*, 32(6): 958-967
- 胡俊, 王建龙, 程荣. 2005.  $\gamma$ -辐照- $\text{O}_3$ 氧化联合作用下4-氯酚的降解研究[J]. *中国科学(B辑:化学)*, 35(6): 520-525
- Hu J, Wang J L, Cheng R. 2005. Studies on degradation of 4-chlorophenol with  $\gamma$ -irradiation and  $\text{O}_3$  oxidize [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 35(6): 520-525 (in Chinese)
- Matheson L J, Tratnyek P G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. *Environ Sci Technol*, 28(12): 2045-2053
- Nam S, Tratnyek P G. 2000. Reduction of azo dyes with zero-valent iron [J]. *Water Res*, 34(6): 1837-1845
- Shahwan T, Üzümlü Ç, Eroğlu A E, *et al.* 2010. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions [J]. *Applied Clay Science*, 47(3/4): 257-262
- US EPA. 1998. Drinking water contaminant candidate list and regulatory determinations [EB/OL]. 1998-03-02. <http://www.epa.gov/ogwdw/ccl/ccl1.html>
- Üzümlü Ç, Shahwan T, Eroğlu A E, *et al.* 2008. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions [J]. *Applied Clay Science*, 43(2): 172-181
- Varanasi P, Fullana A, Sidhu S. 2006. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles [J]. *Chemosphere*,

- 66(6): 1031-1038
- Wang J L, Horan N, Stentiford E, *et al.* 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol( PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass[J]. *Bioresouce Technology*, 75: 157-161
- Wang S M, Tseng S K. 2009. Dechlorination of trichloroethylene by immobilized autotrophic hydrogen-bacteria and zero-valent iron[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 107(3): 287-292
- 徐新华, 卫建军, 汪大攀. 2004. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究[J]. *中国环境科学*, 24(1): 76-80
- Xu X H, Wei J J, Wang D H. 2004. Studies on dechlorination of chlorophenols with Pd/Fe and nanoscale Pd/Fe [J]. *Chinese Environmental Science*, 24(1): 76-80 (in Chinese)
- 赵宗山, 刘景富, 郜超, 等. 2008. 离子交换树脂负载零价纳米铁快速降解水溶性偶氮染料[J]. *中国科学( B 辑: 化学)*: 38(1): 60-66
- Zhao Z S, Liu J F, Tai C *et al.* Rapid degradation of water-soluble azo dyes by nanoscale zero-valent iron supported on Ion exchange resins [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 38(1): 60-66 (in Chinese)
- Zhu L Z, Li Y M, Zhang J Y, *et al.* 1997. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water [J]. *Environ Sci Technol*, 31(5): 1407-1410
- Zona R, Schmid S, Solar S. 1999. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation[J]. *Water Res*, 33(5): 1314-1319
- 中华人民共和国环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 2002. GB 3838—2002 地表水环境质量标准 [EB/OL]. 2002-04-28, <http://www.zhb.gov.cn/>
- Ministry of Environmental Protection of the P. R. C, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of P. R. C. 2002. GB 3838—2002 Environmental quality standards for surface water [EB/OL]. 2002-04-28, <http://www.zhb.gov.cn/> (in Chinese)