

不同粒径零价铁颗粒降解地下水中 卤代烃的动力学研究

赵旭飞¹ 魏才健^{2,†} 张瑾² 吴为中^{1,†} 王小佺² 杨宏伟² 解跃峰²

1. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084;

† 通信作者, E-mail: cjwei@mail.tsinghua.edu.cn (魏才健), wzwu@pku.edu.cn (吴为中)

摘要 针对目前我国地下水中卤代烃污染问题, 采用零价铁技术, 应用不同粒径的零价铁, 对4种具代表性的卤代烃(四氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳和三氯甲烷)的降解动力学进行对比研究。结果表明, 在投加过量铁粉、卤代烃浓度为400 μg/L的条件下, 4种卤代烃的降解速率均与零价铁颗粒的粒径大小负相关。4种卤代烃的降解均符合伪一级动力学反应, 按照颗粒零价铁粒径大小, 伪一级反应速率常数从大到小依次为 $K_{20\text{nm}} > K_{100\text{nm}} > K_{10\mu\text{m}} > K_{100\mu\text{m}}$ 。对比同种零价铁、不同卤代烃之间的降解速率, 得出的结论为 $K_{\text{烷烃}} > K_{\text{烯烃}}$, $K_{\text{四氯}} > K_{\text{三氯}}$, 即氯代程度高的烷烃被零价铁降解的速率最高。基于体系中的pH, DO以及氯离子浓度变化趋势, 卤代烃降解过程中pH升高, DO的消耗与卤代烃降解同步并存在竞争关系。研究表明, 零价铁技术能有效地去除水中卤代烃, 可作为饮用水处理中前端处理工艺, 通过脱氯来降低卤代烃的毒性及分子量, 利于后续的工艺处理。

关键词 零价铁; 粒径; 卤代烃; 动力学

中图分类号 X523

Reductive Removal of Four Halogenated Organic Compounds by Different Sizes of Zero-Valent-Iron

ZHAO Xufei¹, WEI Caijie^{2,†}, ZHANG Jin², WU Weizhong^{1,†}, WANG Xiaomao², YANG Hongwei², XIE Yuefeng²

1. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084; † Corresponding authors, E-mail: cjwei@mail.tsinghua.edu.cn (WEI Caijie), wzwu@pku.edu.cn (WU Weizhong)

Abstract Based on the chlorinated organic compounds pollution existed in underground water of China, Zero-Valent-Iron (ZVI) technology is employed for the removal of four representative halogenated organic compounds (HOCs) (tetrachloroethylene, PCE; trichloroethylene, TCE; tetrachlormethane, TCM; and chloroform, CT). The results indicated that the reduction rates of four target compounds, of which the initial concentration is 400 μg/L, negatively correlated with the size of Zero-Valent-Iron particles. The reduction kinetics of the targeted HOCs were all well fitted with the Pseudo-firstorder kinetics, and the ranking of obtained first order rate constants (K) among different particle sizes was $K_{20\text{nm}} > K_{100\text{nm}} > K_{10\mu\text{m}} > K_{100\mu\text{m}}$. Comparing K among four target HOCs, the reduction rates of chlorinated methane (CT, TCM) are higher than chlorinated ethylene (PCE, TCE), and highly chlorinated HOCs (PCE, CT) were degraded more easily than lower one (TCE, TCM). pH of aqueous solution all increased along the chlorinated compounds reduction which was raised by the reaction between ZVI and water. The oxygen in water consumed the ZVI particle either and competed with the surface adsorbed chlorinated compounds. In summary, Zero-Valent-Iron proved to be an efficient technology for typical HOCs removal, which can be considered as a promising process added in the beginning part of drinking water treatment plant.

Key words zero-valent-iron (ZVI); particle size; halogenated organic compounds; kinetics

目前,我国存在严重的地下水污染现象,其中挥发性卤代烃污染广泛存在^[1]。卤代烃中,最常检出的是三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)和四氯化碳(CT)^[2]。因潜在毒性高,难治理,许多氯代有机化合物具有“三致效应”(致癌、致畸、致突变)或可疑“三致效应”,因此对被此类污染物污染的环境水体进行恢复处理已迫在眉睫^[3-4]。

目前,常用的去除卤代烃的方法包括活性炭吸附技术、生物预处理技术、曝气吹脱技术、膜过滤技术、臭氧氧化及光化学氧化等,但以上各类方法均存在不足之处。活性炭吸附法对高浓度卤代烃去除效率低,存在吸附点位不足的问题。吹脱法对高浓度卤代烃污染去除效果较好,但对低浓度卤代烃的去除效率较低。膜过滤技术主要通过分离作用来去除卤代烃,分离之后的浓缩水需要进一步处理。

自从20世纪80年代末有研究报道零价铁可以还原去除水溶液中的氯代有机物以来,利用零价铁处理水体污染物一直是非常热门的研究领域。铁的化学性质活泼,作为地壳中含量最高的第四大元素,来源丰富,易获得,且价格低廉。近年来,零价铁已被广泛地用于降解和去除环境中的有机污染物质(卤代烃、消毒副产物等)和无机污染物质(重金属等)^[5-7]。其中,零价铁对卤代烃的降解效果受到广泛关注。许多研究表明,零价铁颗粒降解卤代烃的速率与其粒径直接相关。不同粒径零价铁的降解速率不同,粒径越小,比表面积大,降解速率越快。尤其是,纳米级和微米级零价铁颗粒的比表面积远大于块状铁。何小娟等^[7]选用四氯乙烯、三氯乙烯为靶污染物,用粒径为200~400 μm 的零价铁进行降解,降解速率分别达到0.0624和0.0357 $\text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。刘菲等^[8]分别选用粒径为100, 200, 400和800 μm 的零价铁颗粒进行四氯化碳的降解,在反应71小时后,四氯化碳已低于检出限。李海花等^[9]将三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)作为目标污染物,反应10天后,200~400和600~800 μm 零价铁对三氯乙烯的去除率分别为72.4%和78.2%,对四氯乙烯的去除率分别为86%和92.7%,表明零价铁粒径越小,反应速率越快,同时氯代程度越高,降解速率越快。综上所述,现有文献大多报道单一粒径零价铁降解1~2种卤代烃的效果,缺乏多种粒径零价铁对不同种类卤代烃进行序批式降解的效果比较以及系统的动力学分析,无法为实际工程应用提供理论指导。

针对目前地下水中存在的严重氯代烃污染的问题

以及前人研究的不足,本研究模拟重污染区域地下水卤代烃的浓度范围,选用4种不同粒径的纳米零价铁和微米零价铁,在优化的零价铁剂量下,通过序批实验,降解三氯甲烷(TCM)、四氯化碳(CT)、三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)4种卤代烃,系统地比较和分析4种不同粒径零价铁对卤代烃降解的动力学差异,总结不同卤代烃在不同粒径零价铁颗粒下的动力学差异,为实际工程应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验试剂

试验中所用的4种零价铁的粒径分别是实验室合成20 nm、商用100 nm、商用10 μm 和商用100 μm 。3种商用零价铁颗粒购于北京市清河金属制品有限公司。经检测,零价铁的有效含量分别为90%, 89%和88%,实验用三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、三氯甲烷(TCM)、四氯甲烷(CT)、硼氢化钠(NaBH_4)和九水合三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯,由Sigma公司生产。

1.1.2 纳米零价铁(Nano Zero-Valent-Iron)制备方法

粒径为20 nm的零价铁在实验室通过硼氢化钠还原 Fe^{3+} 的方法制备,原理为 $4\text{Fe}^{3+} + 3\text{BH}_3^- + 9\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{BO}_3^- + 12\text{H}^+ + 6\text{H}_2$ 。制备流程如下:将经过脱氧的乙醇与无氧水以7:3的比例混合,注入三口瓶(水相中包括18.23 mL 0.5 mol/L $\text{FeCl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液),在此过程中以350 r/min的速率持续搅拌,15分钟后,将40 mL 0.83 mol/L的 NaBH_4 溶液以5 mL/min的速度滴入上述反应体系中,并连续搅拌,注入结束后,在通氮气的情况下持续搅拌30分钟,之后以4000 r/min的转速离心去除上清液,用脱氧乙醇反复清洗,将其浓缩在50 mL离心管中。

1.2 实验方法

采用序批式实验的方法进行零价铁降解卤代烃实验。4种卤代烃初始浓度均设置为400 $\mu\text{g/L}$,实验用水为纯水,三氯乙烯、三氯甲烷的降解实验零价铁投加量为1.7 g/L,四氯乙烯、四氯化碳的降解实验中零价铁投加量为1.9 g/L。

序批式实验在旋转混匀仪上进行,设置多组空白实验(不投加零价铁),投加商业铁粉时,每次称取一定量投入40 mL棕色瓶内,迅速加入25 mL 400 $\mu\text{g/L}$ 的卤代烃溶液,置于混匀仪上进行反应。每次

取一个空白组、两个实验组进行分析,分别检测卤代烃浓度、氯离子浓度、pH 和 DO 等指标。

1.3 分析方法

水中 Fe^{2+} 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定(HJ/T345-2007)。卤代烃浓度用气相色谱(GC-ECD)进行分析(安捷伦 7890B),通过萃取分离水中的卤代烃到 MTBE 中供 GC 检测。GC 的测试条件:初温为 35°C ,保持 1 分钟,进样口温度为 20°C ,检测器温度为 30°C ,不分流进样,柱前压为 12 psi,柱流量为 1.53 mL/min,尾吹气速率为 30 mL/min。顶空进样条件:顶空压力为 15 psi,顶空平衡温度为 70°C ,取样针温度为 80°C ,传输线温度为 110°C 。色谱柱:固定相为 HP-5 的石英毛细管柱。

氯离子浓度用阴离子色谱(戴安 ICS2000)测定,溶解氧用雷磁公司的溶解氧测定仪检测,pH 值用 Thermo 公司的 pH 测定仪检测。4 种粒径零价铁颗粒的比表面积(BET)用麦克公司的比表面和孔隙度分析仪(2020HD)测定。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径零价铁颗粒比表面积

比表面积影响降解反应速率。4 种粒径零价铁颗粒比表面积见表 1,可以看出粒径越小,比表面积越大,比表面积随粒径的变化是非线性的,20 nm 零价铁颗粒的比表面积是 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的 43 倍。

2.2 不同粒径零价铁对 4 种卤代烃的降解情况

图 1 为 4 种粒径的零价铁对 TCE, PCE, TCM 和 CT 的降解曲线。在 16 组序批式实验中,不同粒径下 4 种卤代烃的最终降解率均达到 90% 以上。其中,实验室合成的粒径约为 20 nm 的零价铁降解卤代烃的速率最快,5 小时卤代烃降解率达到 95%。粒径为 100, 10 和 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的商用铁粉分别在 7, 36 和 48 小时降解率达到 90% 以上。可见,零价铁粒径

越小,对卤代烃的降解越快,随着反应进行,反应速率逐步减慢。以往研究表明,水体中氯代烃在铁体系中的还原脱氯反应是典型的固液传质反应^[9]。在该反应体系中,相对于污染物,零价铁是过量的,因此反应速率变慢与污染物在铁表面的传质效率直接相关,当浓度降低时,表面传质效率降低,反应速率变慢^[10]。原因如下:零价铁与卤代烃反应后,颗粒表面易形成铁的沉淀物(如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等),附着在零价铁颗粒表面,形成一种防护膜,阻碍了零价铁与污染物的进一步反应^[11]。

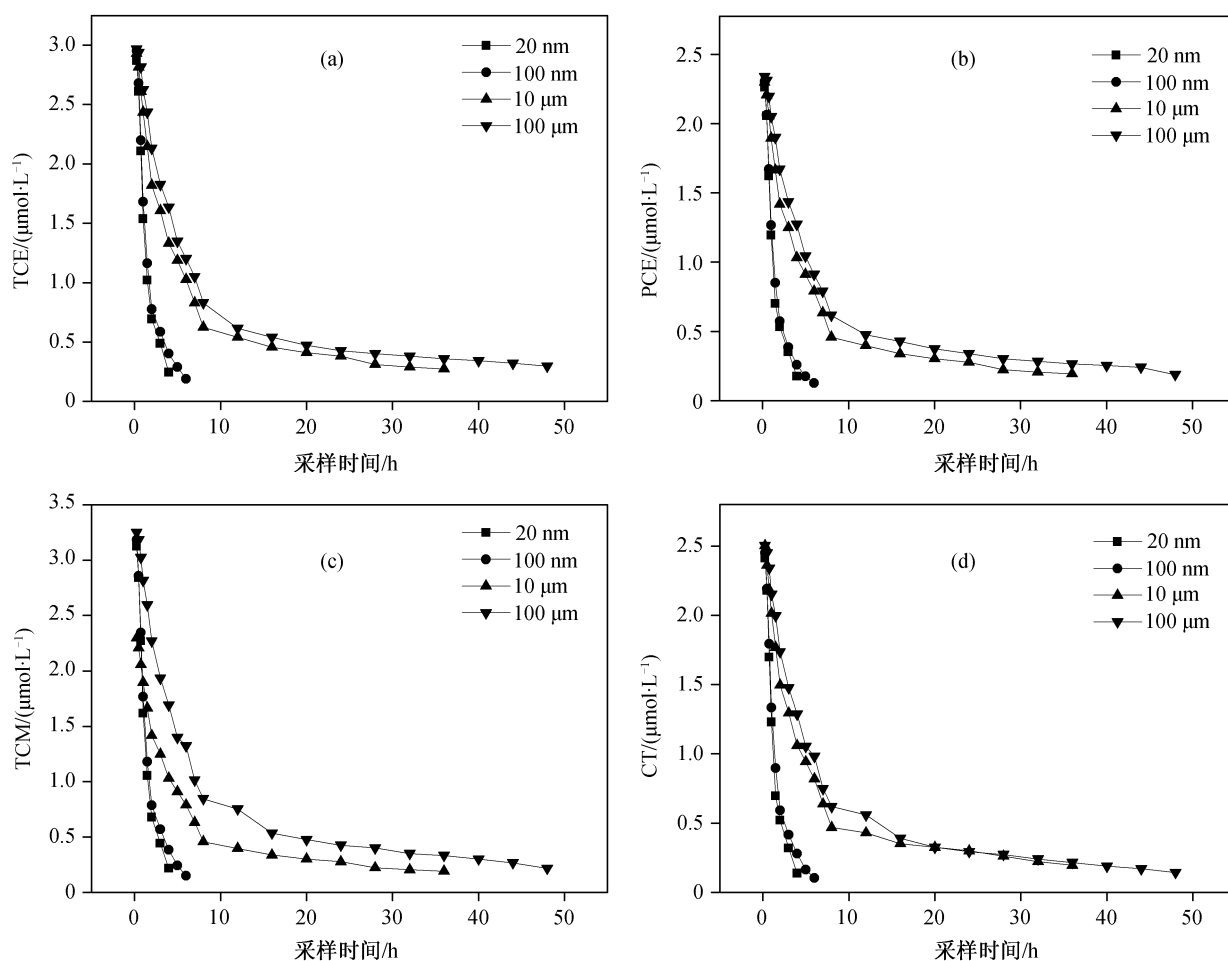
2.3 不同粒径零价铁对 4 种卤代烃降解的动力学分析

在降解曲线基础上,我们对零价铁降解卤代烃进行动力学拟合,结果如表 2 所示。不同粒径零价铁对卤代烃的降解均符合伪一级反应动力学,且拟合程度较好,与何小娟等^[7]、刘炳晶等^[12]和李泽正等^[13]的研究结果一致。动力学方程中 K 值越大,说明降解反应的表现反应速率越快,通过比较可以发现 $K_{20\text{nm}} > K_{100\text{nm}} > K_{10\text{ }\mu\text{m}} > K_{100\text{ }\mu\text{m}}$,与铁颗粒粒径从大到小呈负相关。Gilham 等^[14]的研究表明,半衰期与比表面积成反比,反应速率常数与比表面积成正比。因此,粒径越小的颗粒比表面积越大,活性位点越多,反应速率越快。比如,如表 2 所示,不同粒径零价铁降解四氯乙烯的半衰期从 20 nm 零价铁的 0.99 小时到 $100\text{ }\mu\text{m}$ 零价铁的 4.11 小时不等,半衰期最多提高 4 倍。Chen 等^[15]用 50 nm 零价铁颗粒降解 TCE,降解过程符合伪一级动力学,表现反应速率为 0.55 h^{-1} 。朱雪强等^[16]采用序批式实验,研究 200~400 μm 零价铁粉对 TCE 和 PCE 的降解,并对反应过程进行动力学拟合,发现零价铁对 TCE 和 PCE 具有较好的降解效果,反应符合准一级反应动力学方程,表现反应速率为 $0.0712\sim 0.1026\text{ h}^{-1}$ 。这与我们的研究结果一致,且在铁粉充足的条件下,污染物去除率皆可达到 90% 以上。

进一步比较同一粒径零价铁对 4 种卤代烃的降解动力学,可以发现,卤代烃的种类和氯代程度也影响降解反应的速率: $K_{\text{烷烃}} > K_{\text{烯烃}}, K_{\text{四氯}} > K_{\text{三氯}}$ 。推测是由于与烯烃中相比,烷烃中氯的化学键键能较弱,更容易断裂进而发生降解反应。同理,对于氯代程度较高的卤代烃,由于空间位阻效应比氯代程度较低的卤代烃更活泼,更易发生降解反应^[17]。对于同种卤代烃之间降解速率的差异,已有研究表明氯代程度对卤代烃降解速率有影响,Schäfer 等^[18]研究了

表 1 4 种粒径零价铁颗粒比表面积
Table 1 Specific surface area of zero valent iron particles with different particle sizes

零价铁颗粒粒径/nm	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
20	47.7
100	25.4
10	3.4
100	1.1



(a) 4 种零价铁颗粒降解 TCE; (b) 4 种零价铁颗粒降解 PCE; (c) 4 种零价铁颗粒降解 TCM; (d) 4 种零价铁颗粒降解 CT

图 1 不同粒径的零价铁降解 4 种卤代烃的浓度变化曲线

Fig. 1 Concentration change of four halogenated hydrocarbons degraded by zero-valent iron with different particle sizes

表 2 4 种不同粒径的零价铁颗粒降解 4 种卤代烃的动力学参数

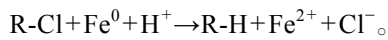
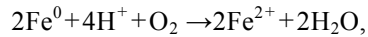
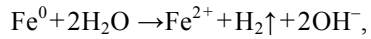
Table 2 Kinetic parameters of degradation of four halogenated hydrocarbons by zero-valent iron particles with four different particle sizes

反应物	反应时间/h	降解率/%	反应速率/(K·h ⁻¹)	半衰期/h
20nm-TCE	5	92.00	0.693	1.00
20nm-PCE	5	92.75	0.697	0.99
20nm-TCM	5	93.50	0.706	0.98
20nm-CT	5	94.75	0.710	0.98
100nm-TCE	7	93.75	0.497	1.39
100nm-PCE	7	94.75	0.543	1.28
100nm-TCM	7	95.50	0.529	1.31
100nm-CT	7	96.00	0.544	1.28
10μm-TCE	36	91.00	0.231	3.00
10μm-PCE	36	92.00	0.234	2.96
10μm-TCM	36	92.27	0.232	2.98
10μm-CT	36	92.50	0.270	2.56
100μm-TCE	48	90.25	0.179	3.88
100μm-PCE	48	92.25	0.169	4.11
100μm-TCM	48	93.50	0.173	4.00
100μm-CT	48	94.50	0.198	3.51

TCE 和顺式二氯乙烯与零价铁竞争反应的降解动力学, 结果表明, 氯代程度高的 TCE 降解速率更快, 这与本研究结果一致。

2.4 降解过程中 pH 变化分析

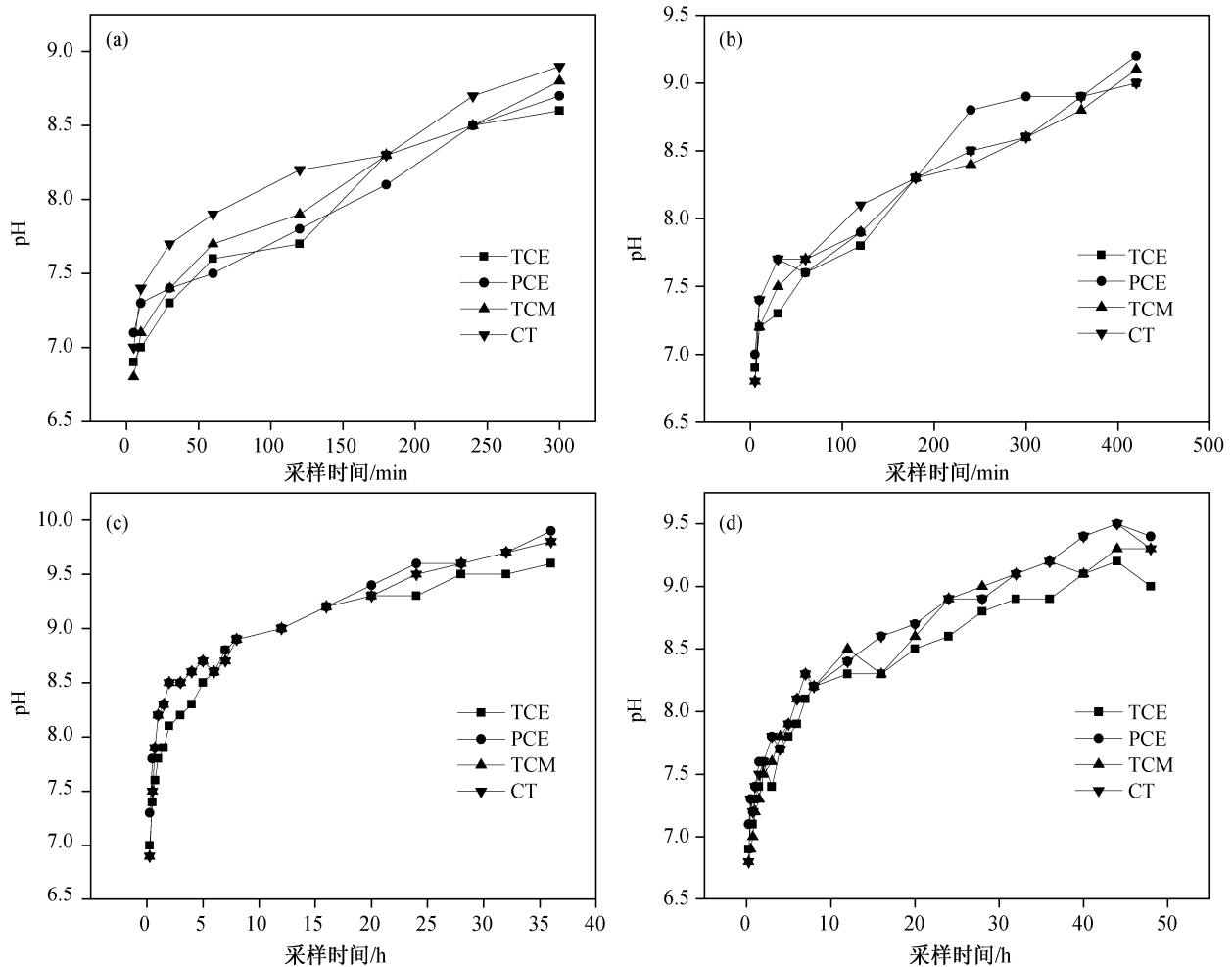
在目标卤代烃降解的过程中(无 pH 缓冲溶液), 溶液的 pH 值随目标污染物的降解而变化。如图 2 所示, 随着卤代烃浓度的减少, 溶液的 pH 值升高。根据零价铁降解卤代烃的反应过程, 包含以下几个反应方程式:



从反应方程式可以看出, 随着降解反应的进行, 零价铁被水腐蚀成 Fe^{2+} , 同时卤代烃也发生加氢脱

氯反应。随着反应进行, H^+ 不断减少, pH 逐渐升高。在 pH 升高的过程中, 初期反应体系内 pH 变化幅度较大, 之后较小, 这与降解反应速率的变化一致, 也说明 pH 的变化与降解反应的进行紧密相关。

在已有的零价铁处理污染物的研究中, 溶液的 pH 值对污染物的去除效果有比较大的影响。Jeong 等^[19]在研究 pH 对 cis-DCE 降解速率的影响后指出, 随着 pH 升高, 反应体系内亚铁离子等会逐渐沉淀, 附着在零价铁颗粒表面, 形成氧化壳层, 影响零价铁与污染物的传质, 进而降低反应速率。Lowry 等^[20]、Phillips 等^[21]、Phenrat 等^[22]和 Cheng 等^[23]分别用 10~40 nm 零价铁颗粒降解 TCE, 也发现在 pH 为 6~9 范围内, 随着反应体系内 pH 降低, 污染物降解速率加快, 这一点与本研究中出现的现象一致。



(a) 20 nm 零价铁颗粒降解卤代烃; (b) 100 nm 零价铁颗粒降解卤代烃; (c) 10 μm 零价铁颗粒降解卤代烃; (d) 100 μm 零价铁颗粒降解卤代烃

图 2 不同粒径的零价铁降解 4 种卤代烃的 pH 变化曲线

Fig. 2 pH change of four halogenated hydrocarbons degraded by zero-valent iron particles with four different particle sizes

2.5 降解过程中 DO 变化分析

由于零价铁具有还原性,在反应体系中容易被水中的溶解氧氧化。由于 16 组序批式实验中溶解氧的变化趋势呈现相似的规律,所以下面以不同粒径零价铁颗粒降解 TCM 反应体系内溶解氧的变化情况为例来加以说明。如图 3 所示,反应体系内溶解氧整体上呈降低趋势,零价铁粒径越小,DO 消耗速率越快,在降解反应结束时,反应体系内溶解氧浓度均降至 0.2 mg/L 以下。溶解氧的变化也呈现与降解反应速率类似的规律,即反应初期 DO 降低速度较快,之后降解速度逐渐变慢。本研究发现,溶解氧在与卤代烃共存的条件下,没有表现出优先被零价铁还原的特性,而是与卤代烃一起被逐渐还原。溶解氧的降解也符合一级反应动力学,零价铁颗粒粒径越小,溶解氧的消耗速率越快,随着反应进行,溶解氧的消耗速率也逐渐减慢。这主要与零价铁表面还原点位的减少有关,随着降解反应的进行,卤代烃与溶解氧存在对零价铁表面还原点位的竞争关系,即零价铁与 DO 和污染物的反应在实验初始阶段是平行反应,随着反应进行,零价铁颗粒表面还原位点逐渐减少,污染物降解速率与 DO 消耗速率也逐步减慢,直至反应结束。

以 20 nm 零价铁颗粒降解 TCE 为例,反应结束时 DO 下降 5.2 mg/L。根据电子转移平衡,1 mol Fe^0 完全反应需要消耗 0.5 mol O_2 ,即反应体系内 5.2 mg/L DO 需要消耗 4.6 mg 的 Fe^0 。根据氯离子守恒,计算可得反应体系内投加的 42.5 mg Fe^0 中,1.96 mg

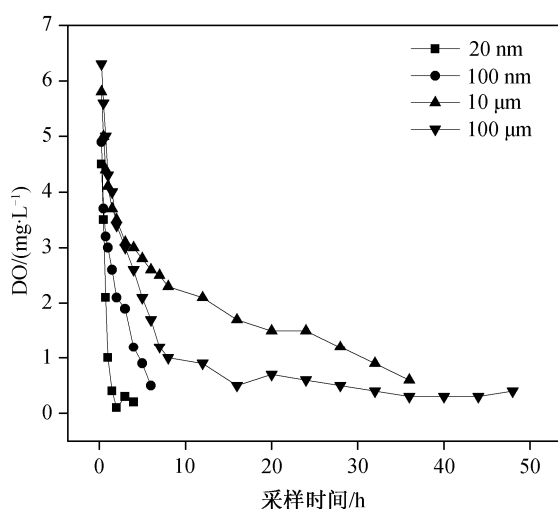


图 3 不同粒径的零价铁降解 TCM 的 DO 变化曲线

Fig. 3 DO consumption by zero-valent iron particles during TCM degradation

零价铁用于污染物脱氯。但是,通过目前的实验发现,反应 3 小时后,目标氯代烃并不能彻底地将所有氯完全脱除,并且在反应完成后,反应体系中的零价铁没有被完全消耗。零价铁内核与污染物之间的有效电子传递直接降低了零价铁降解污染物的效率。根据现有理论,由于零价铁表面氧化层的形成,一方面减少了零价铁内核与污染物的接触,另一方面,氧化层没有有效地将零价铁的电子传递给吸附在表面的卤代烃,从而促进污染物降解。其他研究也发现类似的结果,Liu 等^[24]用粒径为 30~60 nm 的零价铁颗粒降解 TCE,反应结束后对剩余铁颗粒进行 X 射线衍射分析,发现存在零价铁的峰。关于零价铁颗粒在反应体系内的钝化机理,还需要进一步研究。

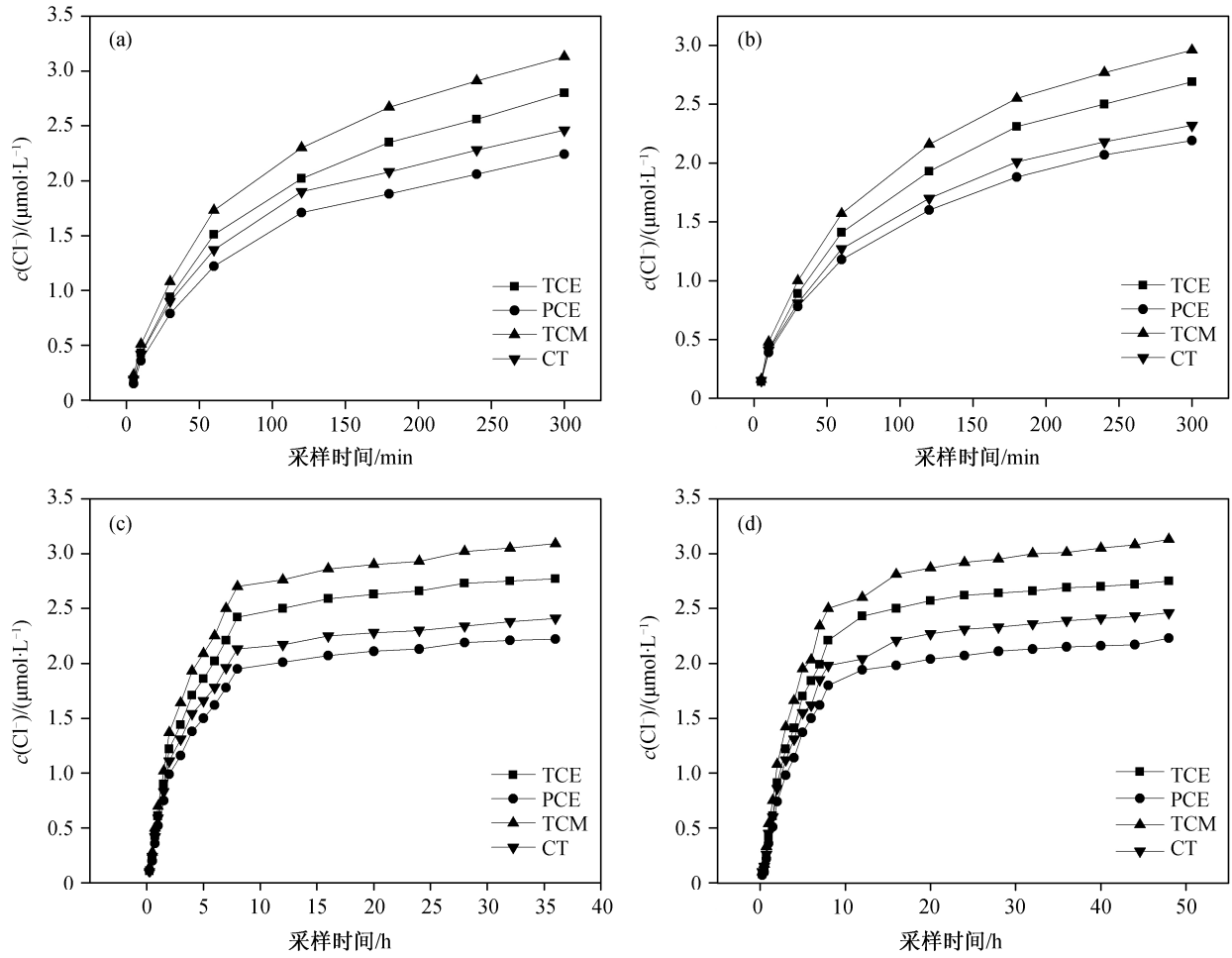
2.6 降解过程中氯离子浓度变化分析

零价铁对卤代烃进行降解,被脱下来的氯在反应体系中以氯离子的形式存在,所以反应体系内氯守恒。如图 4 所示,氯离子浓度均随着卤代烃的降解不断升高,说明目标卤代烃上的氯不断地被零价铁还原,脱除为氯离子进入溶液中。为明确母体污染物脱氯程度,进一步分析了 10 μm 零价铁颗粒降解 TCE 过程中,TCE 和氯离子浓度的变化趋势,如图 5 所示。可以看出,在反应 3 小时内,TCE 只脱掉一个氯。在本研究的 16 组序批式实验中,母体污染物浓度降低的摩尔数与水溶液中氯离子浓度的摩尔数是 1:1 的关系。因此,通过氯总量守恒计算得出,4 种卤代烃在本研究的序批式实验中均只脱去一个氯,而没有将卤代烃中的余氯完全脱除。一方面,研究结果表明零价铁具有优先与母体污染物反应的倾向,然后再与副产物进行反应;另一方面,由于零价铁因自身氧化不能被完全利用,因此未能将副产物进一步降解。已有研究表明,零价铁在与卤代烃发生降解反应时,主要机理为逐步氢解原理。Matheson 等^[25]的研究结果表明,四氯化碳(CT)在降解的过程中先产生三氯甲烷(CF)和二氯甲烷(DCM),这与我们的研究结果一致。

3 结论

1) 零价铁对卤代烃有明显的脱卤作用,降解速率与粒径有关,粒径越小,降解卤代烃的速率越快。

2) 在本实验所投加的零价铁剂量下,4 种粒径



(a) 20 nm 零价铁颗粒降解卤代烃; (b) 100 nm 零价铁颗粒降解卤代烃; (c) 10 μm 零价铁颗粒降解卤代烃; (d) 100 μm 零价铁颗粒降解卤代烃

图 4 不同粒径的零价铁降解 4 种卤代烃氯离子变化曲线

Fig. 4 Cl^- production along with the degradation of four halogenated hydrocarbons by zero-valent iron particles with four different particle sizes

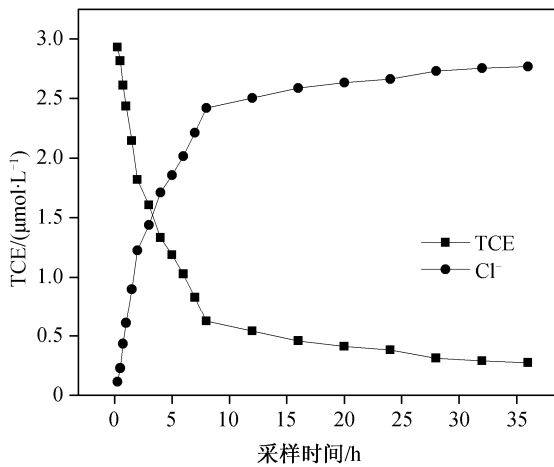


图 5 10 μm 零价铁颗粒降解 TCE

Fig. 5 Degradation of TCE by zero-valent iron with 10 μm particle size

零价铁颗粒对卤代烃的降解反应均为伪一级动力学反应。反应速率受传质速率(即零价铁颗粒比表面积)的影响,与表面还原点位数数量有关。

3) 同等条件下,氯代程度越高,降解速率越快。相同氯代程度的烷烃和烯烃,烷烃的降解速度更快。

4) 零价铁对卤代烃的还原性脱氯的中间产物的存在和降解情况有待进一步研究。

参考文献

- [1] 张锐. 中国地下水污染图谱: 75 个大中城市污染较重. 中州建设, 2011(20): 59-60
- [2] 高存荣, 王俊桃. 我国 69 个城市地下水有机污染特征研究. 地球学报, 2011, 32(5): 581-591
- [3] 黄园英, 刘非. 纳米镍/铁降解四氯乙烯时产物中乙

- 烷、乙烯和乙炔的测定方法研究 // 第五届全国地质与地球化学分析学术报告会. 成都, 2007: 62–67
- [4] 陈雷. 废水中氯代有机物的催化还原脱氯研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2007
- [5] Hong S, Elimelech M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 1997, 132(2): 159–181
- [6] O'Carroll D, Sleep B, Krol M, et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 2013, 51(1): 104–122
- [7] 何小娟, 刘菲, 黄园英, 等. 利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验. *环境科学*, 2003, 24(1): 139–142
- [8] 刘菲, 汤鸣皋, 何小娟, 等. 零价铁降解水中氯代烃的实验室研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 2002, 27(2): 64–66
- [9] 李海花, 单爱琴, 蔡静, 等. 零价铁去除三氯乙烯及四氯乙烯对比实验研究. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 136–138
- [10] 吴德礼, 王红武, 马鲁铭, 等. Ag/Fe 催化还原体系处理水体中氯代烃的研究. *环境科学*, 2006, 27(9): 1802–1807
- [11] 马楠. 零价铁联合过二硫酸盐降解水中硝基苯及机理研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013
- [12] 刘炳晶, 金朝晖, 李铁龙, 等. 包覆型纳米铁的制备及对三氯乙烯的降解研究. *环境科学*, 2009, 30(1): 140–145
- [13] 李泽政, 韩宝平, 朱雪强, 等. 零价铁去除水中三氯乙烯试验研究. *江苏农业科学*, 2013, 41(4): 322–324
- [14] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Groundwater*, 1994, 32(6): 958–967
- [15] Chen W F, Pan L, Chen L F, et al. Dechlorination of hexachlorobenzene by nano zero-valent iron/activated carbon composite: iron loading, kinetics and pathway. *RSC Advances*, 2014, 4: 46689–46696
- [16] 朱雪强, 韩宝平. 零价铁修复受三氯乙烯污染地下水的实验研究. *环境工程学报*, 2012, 6(1): 94–98
- [17] 吴德礼, 马鲁铭, 王铮. 氯代有机物结构性质对还原脱氯速率的影响. *工业用水与废水*, 2005, 36(1): 22–25
- [18] Schäfer D, Köber R, Dahmke A. Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron — experimental results and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 65: 183–202
- [19] Jeong H Y, Anantharaman K, Hyun S P, et al. pH impact on reductive dechlorination of cis-dichloroethylene by Fe precipitates: an X-ray absorption spectroscopy study. *Water Research*, 2013, 47(17): 6639–6649
- [20] Lowry G V, Johnson K M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5208–5216
- [21] Phillips D H, Nooten T V, Bastiaens L, et al. Ten year performance evaluation of field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3861–3869
- [22] Phenrat T, Schoenfelder D, Losi M, et al. Treatability study for a TCE contaminated area using nanoscale- and microscale-zerovalent iron particles: reactivity and reactive life time. *ACS Symposium*, 2009, 1027: 183–202
- [23] Cheng R, Wang J I, Zhang W X. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe^0 . *J Hazard Mater*, 2007, 144(1/2): 334–339
- [24] Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1338–1345
- [25] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(12): 2045–2053