

有效地处理偶氮染料废水提供了实验基础数据和理论依据。

关键词：纳米零价铁，脱色，染料，动力学

ABSTRACT

In recent years, the effect of refractory organics on environment has been widely given attention in all over the world, and the pollution prevention and control for them has become the hard and hot point in the environmental science and engineering research field. The dyestuff industrial effluents have been one of the uppermost pollution sources, with the characters such as complex composition, high content of organic matter, high colority, variable pH value, poor biodegradability, erratic component and large quantity etc. It belongs to unwieldiness industrial wastewater which can't be treated efficiently by the conventional technologies. Domestic and foreign scholars have used different kinds of techniques to change the structure of refractory compounds, with the intention to enhance the biodegradability of the compounds and make them easily be treated in the subsequent conventional biochemical treatment. On this basis, nanoscale zero-valent iron (NZVI) technology developed. With unique properties and advantages, it shows a good prospect and has been successfully used for groundwater and soil remediation, as well as the treatment of refractory industrial wastewater. It has become a newly emerging environmental control and remediation technology.

In this paper, water soluble azo dye Methyl Orange (MO) and Direct Blue 15 (DB15) were selected as typical compounds to study the decolorization performance of the self-prepared NZVI and resin-supported NZVI materials, the specific research contents are as follows:

1. NZVI particles were synthesized by liquid-phase reduction method and were used for decolorization treatment of MO. The effects of experimental variables such as initial dye concentration, iron dosage, solution pH, temperature, inorganic salts and slurry were studied systematically. Batch experiments suggest that the decolorization efficiency was enhanced with the increase of NZVI dosage and reaction temperature, but decreased with increasing initial dye concentration and initial solution pH. Further studies indicated that existence of inorganic salt (Na_2SO_4) and sodium carboxymethylcellulose(CMC) could inhibit the decolorization of MO.

2. The decolorization products of MO by NZVI were identified by UV-vis spectra, FTIR spectra, GC and GC-MS analysis. The results showed that the main possible products were sulfanilic acid, N, N-dimethyl-p-phenylenediamine and N-methyl-p-phenylenediamine, it suggests that dye molecular

has been changed into small molecular, and the biodegradability of parent substance has been enhanced. Kinetic analyses based on the experimental data elucidated that the decolorization process followed a first-order exponential decay kinetics model, and the decolorization reaction was mainly at first 10 min. The activation energy for the decolorization reaction was determined to be $35.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Resin-supported nanoscale zerovalent iron was prepared with FeSO_4 and NaBH_4 aqueous solution as precursor, and with cation exchange resin (polystyrene strong acid type) as a support. It was used to study the decolorization of azo dye Direct Blue 15 aqueous solution at room temperature. It was found that the decolorization reaction rate was very fast, and the reaction followed pseudo-first order kinetics. The supported iron could be reused, and the release of iron into solution during the reaction was little.

This research results has enriched the theories of the treatment of refractory pollutants by NZVI technology, and it provides basic environmental data and theoretical basis for effective treatment of azo dye wastewater.

KEY WORDS: nanoscale zero-valent iron, decolorization, dye, kinetic

独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得河南师范大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 郭延辉 日期： 2009.5.28

关于论文使用授权的说明

本人完全了解河南师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权河南师范大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

签名： 郭延辉 导师签名： 樊静 日期： 2009.5.28

第一章 绪论

1.1 染料及染料废水

1.1.1 染料及其分类

染料是一类重要的精细化工产品，与人类的衣食住行密切相关，染料可分为天然染料和合成染料两大类，合成染料一直是研究和应用的重点。目前人们已合成了数百万种有色化合物，约 15 000 余种染料实现了工业规模的生产。在实际应用中人们习惯地把染料按染料的性质及应用方法分类为活性染料、直接染料、酸性染料、还原染料、硫化染料、分散染料、不溶性偶氮染料、阳离子染料、金属络合染料、荧光染料等 10 余种。染料又可以按化学结构以及染料的合成方法分为偶氮染料、蒽醌染料、靛族染料、芳甲烷染料、酞菁染料、硝基及亚硝基染料、杂环类染料等。其中偶氮染料是染料中品种和数量最多的一类(约占 50-70%)^[1, 2],这类染料结构中存在着一个或者多个稳定的偶氮键(-N=N-)，分子结构相当稳定，不易分解。

1.1.2 染料废水的特征与危害

随着染料、纺织和印染工业的发展，这些五颜六色的精细化学品在带给我们视觉享受的同时，其所带来的环境污染问题也日益突出，在染料生产、纺织印染、纸浆、造纸等行业产生的大量有色污水成为严重破坏环境的污染源。随着染料合成、印染等工业废水的不断排放和各种染料的不断使用，进入环境的染料数量和种类不断增加，染料造成的环境污染日趋严重。纺织印染工业是最大的污染源和水资源消耗者之一，据不完全统计，每年全世界工业染料生产总量大约为 700 000 t，而在染整过程中有 1-20% 的染料随废水排放到环境中^[3, 4]，这就相当于在全球范围内每天要向周围环境排放 128 t 物料！染料废水中的污染物按来源可分为两类：一类来自纤维原料本身的夹带物；另一类是加工过程中所用的浆料、油剂、染料、化学助剂等。尤其是新型助剂的使用，使难生物降解的有机物在废水中含量大量增加，可生化性较差。

染料废水的特点是：水量大，有机污染物成分复杂且含量高，色度深，盐度高，碱性大，pH 变化较大。另外，我国染料工业具有小批量、多品种的特点，每年要生产十几种甚至几十种产品，而且产品制造大部分是间歇操作，所以废水间断性排放，水质水

量随时间变化较大，变化范围也很大。

虽然染料生产废水和印染废水等含染料废水的水质组成差别很大，但由于都含有染料，而且色度很高，因而含染料废水所面临的一个重大的环境问题就是色度的去除^[5]，因为即使水体中的染料远低于其他在污水中能发现化学品的浓度(1mg/kg)，但肉眼仍能看到有色。影响受纳水体的正常功能，妨碍水体的自行净化，对水生微生物和鱼类也有毒害作用。另外由于水体中的染料对太阳光的吸收，会削弱光在水中的透射，抑制水体中水生植物的光合作用，并进而影响到各级消费者的生长，使整个水生生态系统的多样性下降。在印染的过程中，如活性染料染色需要添加大量的硫酸盐作为促染剂，所以印染废水中含有大量的硫酸盐，它在土壤中转化为硫化物，引起植物根部腐烂，使土壤性质恶化。此外，有些染料、固色剂、媒染剂、氧化剂等含有有害重金属离子，它们在自然界中能长期存在，并通过食物链等危及人体健康。

从总体来讲，染料虽不象农药那样具有很强的急性毒害作用，但一些染料对有机体来说是有毒的，人体接触染料废水，可能引起皮肤过敏、发炎、致癌。此外，染料作为一类结构稳定的有机化合物，具有抗酸、抗碱、抗光、抗微生物等特性，在环境中能够有较长的滞留期。我国是纺织印染业的第一大国，每天有大量未经处理或处理不达标的印染废水排入江河湖泊，严重地污染了水体环境，由此而造成的对生态环境的破坏及经济损失是不可估量的。因此，研究对染料废水的色度污染和毒性的有效治理技术具有极为重要的意义。

1.1.3 染料废水的处理技术

有机染料是一大类化学性质稳定、难以降解的化学品，目前染料品种越来越多，并朝着抗光解、抗氧化、抗生物降解的方向发展，更使染料生产废水的处理难度加大^[6]。因此，染料废水长期以来一直都是污水治理方面的难点，染料废水的处理技术，成为国内外水处理中的研究热点。人们采用了不同方法与技术对含有染料的废水进行了各种处理途径的尝试，并取得了一定进展。

目前处理技术遵循两条基本思路：(1)将发色物质与其他难降解的有机物富集后进行分离；(2)直接破坏发色物质与其他难降解的有机物，使其最终矿物化。

国内外处理染料废水常用的方法有物理法、化学法和生物法，如表 1-1 所示。

表 1-1 染料废水的处理方法

分类	具体方法	备注	文献
物理法	吸附法	吸附剂包括可再生吸附剂如活性炭、离子交换纤维等和不可再生吸附剂如各种天然矿物(膨润土、硅藻土)、工业废料(煤渣、粉煤灰)及天然废料(木炭、锯屑)等	7, 8
	膜分离法	处理所含染料分子粒径较大的废水	9, 10
	磁分离法	磁性团聚、铁盐共沉法、铁粉法、铁氧体法	11-13
化学法	混凝沉淀法	常用混凝剂有无机低分子混凝剂, 无机、有机高分子混凝剂和微生物絮凝剂等	14-17
	化学氧化法	臭氧氧化、氯氧化	18
	高级氧化法	直接光解, Fenton氧化, 半导体光催化氧化, 辐射处理	19-24
	高温深度氧化法	湿空气氧化法, 焚化, 超临界氧化法	25, 26
	电化学法	电解法、电气浮法、内电解法(零价铁法)等	27
生物法	常规生物方法	好氧法, 厌氧法, 好氧-厌氧法	28-30
	筛选高效脱色菌种	白腐真菌等	31, 32
	生物质材料脱色	动物类如甲壳素、壳聚糖衍生物等 植物类如木质素、竹炭、农林废弃物等 微生物类如细菌、真菌、海藻等	33-35

在染料废水的处理中, 采用的混凝、吸附、磁分离等传统的处理技术, 仅是把污染物从液相转移到固相或者气相当中, 并不能从根本上将染料分子完全降解, 难以使处理后的废水达到国家规定的排放标准, 而且容易引起废物堆积和二次污染^[19, 36]。焚烧、臭氧氧化、湿式氧化及膜分离等技术, 虽有良好的处理效果, 但技术要求高、投资大、处理成本高, 也难以在实际中得到应用。

新兴的高级氧化技术(AOPs)运用电、光辐射、催化剂或者氧化剂结合,在反应中产生活性极强的自由基如羟自由基($\cdot\text{OH}$)和过氧化物自由基($\cdot\text{HO}_2$)等,再通过自由基与有机化合物之间的加成、取代、电子转移、断键等,使水体中的大分子难降解有机物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质,甚至降解成为 CO_2 和 H_2O ,完全矿化,不会产生二次污染。但这些技术也存在一些局限性,例如,Fenton和光助Fenton氧化体系中存在大量的亚铁离子,过氧化氢的利用效率不高,使有机污染物降解不完全,而且工作pH范围较窄($\text{pH}=2-4$),并且会产生大量的污泥,需要进一步处理^[37]。纳米材料光催化氧化降解方法近年来在实验室里得到广泛研究,其中研究热点是纳米 TiO_2 光催化技术,由于它需要紫外光辅助且光量子产率较低,而太阳光利用率也不高,目前很难满足大规模连续处理染料废水工业的要求^[38-40]。而且在实际应用中因运行费用高和使用寿命等问题也使它的应用受到限制。所以光催化过程要真正在实际生产中得到应用,需要继续研究半导体光催化剂,如进一步提高其活性和稳定性、研究合适的固定化技术等。另外,上述方法适用于有机废水的深度处理,对于高浓度和高色度的染料废水不适用^[41]。

生物法是利用微生物酶和染料分子发生氧化还原反应,破坏不饱和键和发色基团,进行染料降解脱色。生物处理法具有应用范围广、处理量大、成本低等优点,但对处理印染废水也有着明显的缺点:传统生物处理法由于染料废水可生化性差,微生物对营养物质、pH值、温度等条件有一定要求,难以适应印染废水水质波动大、染料数量繁多、毒性高的特点。并且存在占地面积较大,不易净化彻底,色度和COD浓度不易达标等缺点,通常要和其他物化方法配合使用^[42]。因此,当前染料废水生物法脱色的关键是筛选高效降解菌及用构建具有降解力和絮凝活性的菌株,使降解、絮凝和脱色在短时间内完成,以提高处理效率,降低成本。同时应积极探索染料分子降解的前处理方式,提高废水可生化性。

总之,含有机染料废水的处理方法很多,但各自都有一定的优缺点,再加上各个印染厂工艺的差异和印染废水水质的复杂性,没有任何一种单一的处理方法能够达到理想的处理效果,必须采用多种方法的联用,取长补短,使处理效率不断提高,并有效降低处理的成本,以彻底根治有机染料废水的环境污染。所以,比较可取的方法是将高效的预处理脱色方法与低能耗、低运行费用的生物方法相结合,合适的前处理方法可以有效地提高染料分子的可生化性。目前国内大多采用的是以生化为主体的物化—生化组合方式,色度的去除一般以物化为主,有机物的去除则是以生物法为主。而在物化处理法中,

零价铁法以其运行费用低、脱色效果好等优点近年来在印染废水预脱色法中被逐渐受到重视。

1.2 零价铁预处理技术

铁是地壳中丰度较高的元素，在地壳中的重量百分数排在第4位，位于氧、硅和铝之后。元素铁化学性质活泼。 Fe^0 的电负性较大，电极电位 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.440 \text{ v}$ ，因此还原能力强，可在金属活动顺序表中排于其后的金属置换出来而沉积在铁的表面，还可将氧化性较强的离子或化合物及某些有机物还原^[43]，从而可以使环境中多种污染物发生转化，将大分子物质分解成小分子中间体，使难生化降解的化学物质变成易生化处理的物质，降低污染物毒性等。

自从Gillham 和O'Hannesin^[44]提出金属铁屑可以用于地下水的原位修复以来，用零价铁(ZVI)金属修复还原污染物就成为一个非常活跃的研究领域。零价铁具有来源丰富、使用方便、价廉无毒、高还原势和环境友好的特点，已成为地下水原位修复中最有效的反应介质材料之一。可渗透反应墙(PRB)技术的出现，更是促进了ZVI还原技术的快速发展，已成为公认的地下水原位修复技术^[45]。

ZVI 技术用于工业废水的处理，也成为当前水处理研究的热点之一。其工艺简单，操作方便，铁粉可以用磁铁回收，而且这种方法处理后，水中的铁离子残余浓度较小，也不至于产生大量污泥，因此不需要进一步处理^[46]。ZVI 技术已用于多种有毒有害废水尤其是难降解废水的治理或者预处理。

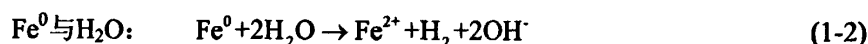
1.2.1 零价铁处理污水的降解机理

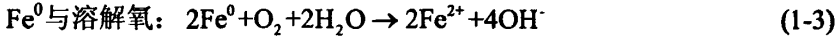
研究表明，零价铁用于污水处理，其主要作用原理是还原作用、间接氧化作用、微电解作用、混凝吸附作用等综合效应的结果：

(1) 还原作用

由于铁是活泼金属，具有较强的还原能力。在金属铁表面，可以直接通过电子转移与污染物反应。

在偏酸性水溶液中， Fe^0 可发生如下反应：



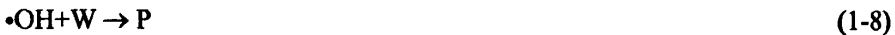


由ZVI生成的 Fe^{2+} 也具有还原性, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771\text{V}$, 当溶液中存在强氧化剂时, Fe^{2+} 可进一步被氧化成 Fe^{3+} 。另外, 反应产生的 H_2 在适当的催化剂的存在下, 也可以起到还原作用。当体系中存在ZVI或者其它固相时, 它们的表面就相当于一个催化表面。因此, ZVI在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 体系中既可以作为还原剂, 也可以作为催化剂。

总之, 主要的还原反应机理是以铁单质为电子供体, 有机物为电子受体。污染物通过得到电子、加氢还原, 原有的官能团被破坏, 如碳双键的断开、偶氮键的加氢还原、硝基还原为胺基、含氯有机物中氯原子的脱除等, 从而使有机物失去显色基团或分解为小分子物质, 复杂有机物变为简单有机物。

(2) 氧化作用

在溶解氧存在或者通入 O_2 条件下, Fe^0 与 O_2 反应, 体系中还可以产生 H_2O_2 , H_2O_2 可与 Fe^{2+} 作用产生活性自由基($\cdot\text{OH}$ 等), 具有强氧化性, 能将污染物氧化成小分子物质, 此种反应为类Fenton氧化反应^[47]:



注: W为污染物, P为小分子降解产物

此过程与直接用Fenton试剂相比, 具有一定的优越性, 它能够连续产生新的类Fenton试剂(Fe^{2+} 和 H_2O_2), 即使在高pH条件下反应也能顺利进行, 而Fenton试剂本身在高pH时降解效果较差。

(3) Fe^0 表面微电解作用

零价铁法处理废水, 主要是基于零价铁和废水电极系统的电化学作用基础之上。零价铁和其它阴极材料与溶液一起形成腐蚀原电池, 利用零价铁和阴极之间氧化还原电位差, 产生荷电离子的转移, 形成电极反应:



在一定的条件如溶液的 pH 值为酸性时,零价铁在溶液中的腐蚀会导致大量新生态氢([H]),新生态[H]是在电极表面接受电子的瞬间产生的氢原子,具有很强的还原能力和化学活性,还原降解有机物的反应过程中,可使大分子物质分解为小分子有机物,使某些难生化降解的化学物质变成易生化处理的物质,提高废水的可生化性。

(4) 水解、混凝、吸附共沉淀作用

在用 Fe^0 处理污水时,会产生 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 水解形成一系列的含有羟基的简单核配离子,它们进一步发生高分子缩聚反应形成以羟基架桥联结的带有高电荷的多核配离子,并向胶体态转化,最终形成大颗粒 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 絮状沉淀。随着 pH 值增高,两种沉淀在析出的过程中, $Fe(OH)_3$ 还有可能继续水解,形成 $Fe(OH)^{2+}$ 和 $Fe(OH)_2^+$ 等络离子。多核配离子不仅对胶粒产生电性中和作用,降低 ζ 电位,发生凝聚,而且它的链状线型结构可以在已经中和的胶粒之间起粘结架桥作用,使它们很快凝成较大的絮凝物,形成具有较高表面能的胶团,并进一步吸附水中污染物,降低其表面能,直至最终聚结成较大的絮体沉淀下来。

1.2.2 零价铁在染料废水处理中的应用

国内外研究表明,零价铁处理技术在染料废水脱色中,常作为预处理方式,它可以还原多种染料的显色基团。对于偶氮染料,它可以使偶氮染料分子的偶氮键断裂,从而使其易于在后续生物处理中矿化^[48]。

在零价铁处理染料废水工艺研究方面,废水处理工艺主要为:微电解—混凝沉淀—生化—物化或者微电解—混凝沉淀—物化—生化。染料废水经过预处理后,废水色度去除率很高,可生化性得到很大的提高,可进一步根据废水性质采用生化或其它物化方法处理。零价铁技术在染料废水处理中的应用已得到许多实验和实践证明,如表 1-2 所示。

Perey^[49]等研究了金属铁还原难生物降解的偶氮染料,分析了其还原降解反应动力学,检测了其反应产物。实验结果表明,经过金属铁还原预处理后,偶氮染料及其反应产物苯胺和对氨基苯磺酸能在24小时内被已经驯化的微生物完全降解,其生物降解性能大大超过其偶氮染料母体化合物。进一步确定了难生物降解的偶氮染料可以先经过金属铁还原预处理后,再用好氧生物降解来处理,最终达到治理该类偶氮染料废水的目的。

表1-2 零价铁技术在染料废水处理中的应用

染料(废水)类型	ZVI 类型	联用技术或耦合方法	文献
甲基橙(MO)模拟废水	商业铁粉(300目)	高级Fenton氧化	50
活性蓝4(RB4)模拟废水	商业铁粉(40目)	—	51
酸性橙7(AO7) 模拟废水	铁屑(10-16目)	铁碳微电解-超声辅助	41
碱性绿模拟废水	铸铁	超声技术	52
酸性黑24(AB24) 模拟废水	商业铁粉(10 μm)	UV/H ₂ O ₂ 氧化	53
酸性橙7(AO7) 模拟废水	商业铁粉	超声技术	54
橙黄II模拟废水	商业铁粉	—	55
直接红模拟废水	铸铁(0-1 mm)	—	56
亚甲基蓝模拟废水	Fe/Cu刨花	—	57
橙黄G、橙黄I模拟废水	商业铸铁	活性污泥法	48,58
活性黑K-BR模拟废水	商业铁粉	—	59
活性艳红X-3B模拟废水	商业铁粉	—	60
酸性大红GR、分散红3B等 5种模拟废水	铁屑	—	61
活性染料生产废水	铁屑	H ₂ O ₂ 氧化	62
活性艳红X-3B模拟废水	还原铁粉(分析纯)	超声技术	63
橙黄II、酸性黑10B等 12种染料模拟废水	Fe/Cu刨花	生物法	64
印染厂调节池废水	铁屑和铜片	生物接触氧化法	65
染整退浆和染色废水	铁屑	活性炭吸附	66
活性红195染料模拟废水	铁屑(20目)	微波激发无极紫外光处理技术	67
阳离子红GTL模拟废水	还原铁粉(60-80目)	超声技术	68
活性艳红X-3B模拟废水	废铁屑	微波诱导技术	69
染料化工生产废水	废铁屑	二级H/O法	70
染料生产综合废水	废铁屑	好氧、厌氧法	71

1.2.3 零价铁技术存在的主要问题及改进措施

虽然 Fe^0 可以快速还原降解水体中的多种污染物,但目前这项技术仍然存在一些不足,主要问题是^[72]:

(1) 目前传统的零价铁法多以普通商业级零价铁粉为主,反应活性相对较小,处理反应物耗时,而且构筑物费用高,对某些氯化物降解不完全,生成含氯产物,有的毒性甚至比母体还要大。

(2) 随反应的进行,铁粉表面容易形成氧化物或氢氧化物沉淀而很快钝化,有毒金属、盐和生物活性物质在化学活性反应墙中的不断沉淀和积累,阻碍电子的有效传递,造成铁的反应性降低和构筑物的堵塞,利用效率较低。

针对以上存在的问题,学者们作了大量的研究,希望可以采取有效的措施来改善的反应活性,使其可以在实际应用中更具稳定性和有效性。研究动态主要集中在以下两个方面:

(1) 双金属体系

在 Fe^0 表面镀上适当比例的另一种还原电位高的金属如镍、铜、钯等,形成二元金属系统,可增加铁表面的活性吸附点,催化氢解反应,从而大大提高 Fe^0 对氯代烃的脱氯速率,并且能够减少有毒副产物的产生。

钯、镍是化工工业中常用的加氢催化剂。其中钯吸氢能力是其自身量的900倍,因此钯是有效的氢化作用催化剂。研究表明,二元金属体系能快速、彻底的去除多种氯代有机物上的氯原子^[73]。

但是由于引入的双金属价格昂贵,且本身又属于重金属,不利于其大量投入污染环境中用于环境修复与治理。

(2) 纳米级零价铁技术

在零价铁降解污染物的研究工作中,人们发现,零价铁的反应活性与铁表面积有关。因此,铁还原修复技术最初采用铁屑,后来大多采用微米级 Fe^0 ,以增加其反应性能。随着纳米技术的发展,近年来人们更关注纳米级零价铁(NZVI)的研究。

1.3 纳米零价铁环境修复技术及其在染料废水处理中的研究现状

20世纪80年代末期迅速崛起的纳米技术引起了人们对纳米材料的广泛研究。纳米材料是指空间三维中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或以其作为基本单元构成

的材料。由于纳米材料介于宏观的常规细粉和微观的原子团簇之间的过渡介观区域，故呈现出一些奇异的性质如表面效应、小体积效应和量子效应等，其中表面效应^[74]是纳米粒子及固体材料中最重要的效应之一。表面效应是指表面原子数随纳米结构尺寸减小而急剧增大后引起的性质上的变化，根据表面科学的原理所知，表面层原子所处的物理和化学环境不同于物体内部原子，而使它们在材料中形成一种新的相—表面相^[75]。表面原子数的增加、原子配位的不足，必然导致纳米结构存在许多表面缺陷，使表面具有很高的活性、极不稳定、很容易与其他原子结合。同时，随着物质粒径的减小，其比表面积也大大增加，庞大的比表面积和表面原子数、键态严重失配、出现许多活性中心，使纳米材料具有极强的吸附能力、还原能力、防腐抗菌功能和用作催化剂的基本条件。

正是在这样的背景下，纳米零价铁(NZVI)处理技术应运而生。NZVI颗粒与普通零价铁相比具有尺寸小，比表面积大，表面反应位点密度大，内在活性高等优点^[76]，并可减少毒性副产物的生成；NZVI颗粒的粒径小，能被直接散播到污染场所中，可被地下水有效传递，并且能够长期保留在悬浮液中，无需构筑格栅，从而能更迅速，更高效的清除污染物^[77, 78]。因此，与传统的可渗透性反应墙(PRB)技术和地下水抽取的治理方法相比，该技术用于实施原位和异位修复，成本更低，效率更高，具有独特的优势和很好的应用前景^[77, 79-82]。

1.3.1 纳米零价铁在环境修复中的应用

依据NZVI的性质，主要是利用它的强还原吸附活性处理污染物。至今，已证实NZVI可有效还原转化四大类物质：(1) 有机卤代物，包括卤代脂肪烃、氯代脂肪酸、卤代芳烃、多溴联苯醚、氯酚类以及有机氯农药等；(2) 无机阴离子，包括无机酸盐(NO_3^- 、 NO_2^- 、 ClO_4^-)和金属酸根离子(SeO_4^{2-} 、 TcO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 As(III) 、 As(V))等；(3) 金属阳离子，包括重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ag^+)和放射性元素(Co^{2+} 、 U(VI) 、 Ba^{2+})等；(4) 含氮有机物，包括偶氮染料、硝基苯类、以及含氮炸药和农药等^[77, 79]。

目前，应用NZVI技术最多的是有机卤化物的处理，高树梅和王晓栋等^[83]综述了2005年以前NZVI降解有机氯化物的研究情况，并简单介绍了其可能的降解机理。白少元和王明玉^[80]详细介绍了2006年以前NZVI在水污染修复中的研究现状，包括可以修复的污染物种类、作用机理和影响因素等，并探讨了目前NZVI在地下水污染修复研究和实际应用中存在的主要问题。本文就国内外NZVI在染料废水处理中的应用和NZVI的表面修饰与改性的最新研究进展进行详细的综述。

1.3.2 纳米零价铁在染料废水处理中的应用

相比于普通零价铁,有关NZVI在染料废水脱色处理方面的应用报道比较少。在国内,裴捷等^[84]研究制备了纳米 Fe^0 ,比较了纳米 Fe^0 与普通 Fe^0 在相同条件下对两种偶氮染料(酸性紫红B和活性艳红X-3B)的还原降解,并计算了这两种反应的活化能。结果表明, Fe^0 催化还原降解酸性紫红B和活性艳红X-3B的反应遵循一级动力学,在相同的实验条件下,纳米 Fe^0 降解酸性紫红B和活性艳红X-3B的反应速率常数是普通 Fe^0 的8倍和40倍。纳米 Fe^0 还原降解偶氮染料的反应活化能比普通铁粉有明显的降低,体现出优良的表面吸附和化学反应活性。

唐玉斌等^[85]采用硼氢化钠与硫酸亚铁液相还原法制备纳米铁,用制得的NZVI降解水中偶氮染料酸性红B,并对降解动力学规律进行了探讨。结果表明,NZVI对酸性红B的降解过程符合表观一级反应动力学规律,表观速率常数随NZVI用量的增加、pH的降低和反应温度的升高而增大。表观活化能为25.68 kJ/mol。在相同实验条件下,NZVI对酸性红B的降解速率比普通铁提高了4.7倍,反应活化能降低了65%。

任海萍等^[86]采用液相还原法制备NZVI粒子,研究了温度、酸性品红初始浓度、NZVI加入量及溶液pH值对NZVI粒子脱除酸性品红的影响,并对酸性品红的脱除机理进行讨论。研究表明,NZVI颗粒为球形,单个颗粒粒径小于100 nm,NZVI对酸性品红有很好的脱除作用,酸性品红的脱除率随温度的升高、NZVI用量的增加以及酸性品红初始浓度的降低而逐渐增大;NZVI对酸性品红有吸附和降解的双重作用,而以降解作用为主。

本课题组樊静等^[87]采用液相还原法合成出NZVI颗粒,并将其应用于水体中偶氮染料橙黄G的脱色。以橙黄G的脱色率为指标,研究了在超声波协同作用下NZVI还原脱色偶氮染料橙黄G的过程,并对反应机理进行了初步探讨。结果表明,在无氧环境、室温和中性条件下纳米铁在0.5 h内对橙黄G的脱色率可达99%以上。脱色率随NZVI用量的增加、pH的降低和反应温度的升高而增大。

Shu等^[88]以自制的新鲜NZVI颗粒对双偶氮染料酸性黑24(AB24)模拟废水进行了处理,并以色度和总有机碳(TOC)为主要评价指标研究了NZVI投加量、溶液pH、染料初始浓度等因素的影响。研究表明,染料初始浓度为100 mg/L,NZVI投加量为0.3348 g/L时,色度和TOC的最佳去除率分别达到98.9%和53.8%。研究确定染料初始浓度在0.1674–0.3348 g/L时,最佳工艺条件为:NZVI投加量为0.1674–0.3348 g/L,pH在4-9范围

内，反应时间为15-30 min。后来Shu等^[89]研究将NZVI与UV/H₂O₂技术相结合对AB24模拟废水进行处理，发现该还原-氧化过程与单独的UV/H₂O₂技术相比，处理时间大大缩短，而且色度得到彻底的去除；与单独的NZVI体系相比，能够得到更高的TOC去除率，反应进行90 min时，TOC去除率可达93.9%。

Bokare等^[39, 90]用Fe/Ni纳米双金属对橙黄G水溶液进行脱色研究，发现脱色率与染料初始浓度、溶液pH和Fe/Ni总浓度线性相关，且脱色率随着染料初始浓度的减小、溶液pH的降低和Fe/Ni浓度的增大而增大，当Fe/Ni浓度为3 g/L时，初始浓度为150 mg/L的染料溶液在10 min内即可完全脱色；动力学研究表明脱色反应遵循一级动力学规律。通过高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)手段检测反应产物，发现Fe/Ni表面化学性质对脱色反应途径起着很重要的作用，当用新制的Fe/Ni双金属和已存放一年的Fe/Ni双金属时，脱色产物有所不同，前者主要通过镍催化下的还原加氢作用，而后者则通过Fe²⁺-Ni⁰组成的原电池反应而产生的羟自由基引起的氧化反应。但是两种反应途径均提高了染料分子本身的可生化性。

1.3.3 纳米零价铁的表面修饰与改性

NZVI的高活性，使其极好的降解污染物能力，但同时，纳米颗粒巨大的表面和特殊的表面效应同时也导致了这种颗粒的化学性质很不稳定，具有很强的还原性，较强的吸附性，非常容易结集、团聚，化学活性很高，不易存放，这是目前NZVI技术在实际应用中存在的一些技术瓶颈问题。已有相关研究^[91]指出，随着溶液中NZVI微粒浓度的增加，不仅造成颗粒间团聚速度的提高，团聚后形成的链状团簇，其饱和磁性也会随之上升，文献中指出平均半径为20 nm的一次微粒(Primary Particles)在浓度60 mg/L的条件下，经10 min就会团聚成微米级尺寸(1.1 μm)的颗粒。这种快速团聚使颗粒在地下水饱和和多孔介质中的迁移受到极大的限制。而且由于单纯NZVI颗粒稳定性较差，易失活，在环境中易氧化甚至自燃，需要苛刻的操作条件。此外，纳米粉体往往都是亲水疏油的，有一定的极性，与基体结合力弱很难均匀分散。液相环境中处理疏水性污染物DNAPL (dense nonaqueous phase liquid)时，由于NZVI极性与其不同，两者难以接触而不利于反应进行。因此，为了进一步的实际应用，一般都需要对纳米粒子的表面进行修饰改性，对新制备获得的纳米颗粒要进行适当的技术处理，改变粒子表面态和微观结构，避免纳米粒子的团聚和结块，改善分散性，提高颗粒所具有的纳米结构特性的表现和应用效果。如何控制纳米颗粒的分散性，使得其在高表面能态下稳定存在，并且在应用环

境中能够得到有效的传输，也是当今纳米粉体科技界公认的世界性难题。

1 改性方法

在纳米粒子的制备和应用中，首先要解决的问题是纳米粒子的分散性。目前比较流行的做法是对新鲜的纳米颗粒需先进行表面氧化处理或者表面改性处理后再进行存放，也可以将颗粒在特殊气氛下或特殊的溶剂中贮存，或者将新鲜的纳米颗粒直接制成各类成品，如纳米薄膜，纳米陶瓷或纳米复合物等^[92]。

(1) 慢氧化处理

刚刚制备的新鲜 NZVI 颗粒一旦暴露于大气中，立即会发生氧化，同时会伴随颗粒表面发热与快速升温。温度的升高会加剧颗粒间的团聚、生长甚至打火自燃。因此，可以对刚制备出来的 NZVI 颗粒在接触大气之前先进行表面钝化处理。采用纯净的氧气用惰性气体稀释后，充到贮存颗粒的空间，使颗粒慢慢的完成氧化。

Sohn 等^[93]报道，将新合成的 NZVI 缓慢暴露于空气中，在其表面可以形成一层稳定的氧化膜，这种氧化膜能够阻止 NZVI 进一步氧化，从而使 NZVI 以核-壳结构形式稳定存在于空气中。虽然 NZVI 的反应活性下降了 50%，但实验结果表明包覆氧化膜以后材料的反应活性仍远远高于商业铁粉和普通铁粉。

(2) 双金属修饰

目前研究中常用的纳米双金属体系有 Pd/Fe、Ni/Fe、Pt/Fe、Cu/Fe 等。双金属的合成主要利用双金属前驱离子共还原或者后还原沉积作用来完成^[94]。引入第二种金属一方面能够抑制 NZVI 表面的氧化，使其在空气中相对较稳定，另一方面能够大大提高 NZVI 的活性，尤其在处理有机卤代物时，能够加速电子的转移和氢的还原作用，从而加快反应速率，并且减少有毒副产物的产生^[95-97]。Kim 等^[98]比较了钯化的 NZVI 和单纯 NZVI 对 1,2,3,4-四氯代苯并二噁英的脱氯效果，研究发现前者反应速率是后者的 3 倍，且 Pd/Fe 对二噁英脱氯比较彻底。

(3) 表面活性剂或者聚合物稳定剂改性

采用表面活性剂对纳米颗粒表面进行修饰改性来消除团聚是目前最经济、应用较广泛的方法。表面活性剂亲水亲油的结构使其在溶液中具有形成胶束的特性，可以作为一种微型反应器。添加表面活性剂或者有机高分子可起到一定的空间位阻作用，对粉末的二次团聚有明显的抑制作用，可以保护制备出来的的纳米粒子不再聚集形成较大的团粒。

Phenrat 等^[99]分别用阴离子型表面活性剂聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、羧甲基纤维素钠(CMC)和聚天冬氨酸钠(PAP)吸附在 NZVI 颗粒表面上进行修饰,利用其疏水性长键的功能,使 NZVI 在水溶液中不易凝聚沉降。Tiraferri 等^[100]用一种绿色聚合物瓜尔胶对 NZVI 颗粒进行改性,结果表明,瓜尔胶的存在大大降低了颗粒间的静电作用,颗粒水力半径由 500 nm 减小到 200 nm 以下。即使在高浓度盐(0.5 M NaCl 和 3 mM CaCl₂)的存在下,瓜尔胶也能有效的抑制 NZVI 在溶液中的团聚。

高树梅等人^[101]采用一种改进液相还原法制备 NZVI 颗粒,通过添加高分子分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和乙醇对 NZVI 颗粒进行表面物理改性,从而达到改善其在水溶液中分散性的目的。所得颗粒分散较均匀,粒径小,颗粒为单质铁,没有出现氧化铁杂质、纯度高。Sun 等人^[102]以一种高聚物表面活性剂 PV3A 做分散剂,制备出的 NZVI 颗粒表面性质,颗粒稳定性都获得了很大的改善。用于三氯乙烯(TCE)的降解,效果良好,且颗粒能够在溶液中保持悬浮状态 6 个月以上,在地下水处理中的具有较好的优势。

除上述各种高分子型界面活性剂外,由美国太空总署(NASA)赞助,中佛罗里大学 Geiger 等人^[103]研究出的微乳化 NZVI,即采用可生物降解的油类或界面活性剂等物质,将 NZVI 包覆在其中传送到 TCE 污染的 NAPLs 区域,研究显示利用其疏水性的外围包覆能轻易地与 DNAPL 结合,进而达到与污染物充分混合作用的目的。

2 固体物质负载

在合成 NZVI 时,将 NZVI 颗粒分散到负载材料,如硅胶、氧化铝、沸石、碳、聚合树脂等上面,这样能够有效地减少 NZVI 颗粒的团聚,增大其表面积并提高其在反应体系中的分散性,从而增大 NZVI 颗粒与污染物接触的总表面积,增强其活性。而且材料在反应后易于实现催化剂与水相的分离和回收。负载的材料还可能具有强化电子转移或辅助污染物预浓缩的功能,同时可以增强 NZVI 颗粒的迁移率,便于投加在土壤中。

张环等人^[104]在乙醇/水体系中采用 KBH₄ 液相还原法,以石墨微粉为载体,Cu 为复合金属,通过两步法合成了具有球状团簇结构的负载型纳米 Cu/Fe 二元合金。与单纯负载型 NZVI 相比,该复合材料对 TCE 具有更高的还原脱氯性能。改性材料连续降解 TCE 36 d, 10.2 mg/L TCE 在 7 h 内即完全去除,材料改性后不易氧化失活,还原性能保持长期稳定。

Zhu 等人^[72]分别以生物高聚物壳聚糖和矿石二氧化硅作为载体,制备出 100 nm 以内的纳米 Pd-Fe 颗粒,结果表明, Pd-Fe/壳聚糖和 Pd-Fe/SiO₂ 材料分别在 60 min 和 100

min 内将 1,2,4-三氯苯彻底降解。

Üzüm 等人^[105]用高岭石粘土作为负载材料制备了粒径在 10-80 nm 之间的负载型 NZVI, 将其用于重金属离子 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的去除, 均取得较高的去除率, 并且材料可以重复多次使用, 性能良好。

李智灵等人^[106]以氧化铝为负载材料, 采用先浸渍、液相还原、然后还原沉淀的方法制备出负载型纳米 Pd/Fe 双金属, 对几种常见的挥发性氯代烃四氯乙烯(PCE)、TCE、1, 2-二氯乙烯(1,2-DCE)、氯乙烯(VC) 和林丹(γ -HCH) 进行了还原脱氯研究。氯代烃降解过程中几乎没有中间产物生成, 终产物主要为 C_2H_6 和 C_2H_4 。

纳米微粒在介质中的分散会受到颗粒尺寸、pH 值、离子强度、悬浮液组成特性及流速等的影响, 因此, 为了使 NZVI 颗粒有较好的传输效果, Schrick 等^[107]人提出输送载体(delivery vehicle)概念, 利用亲水性的碳载体与 NZVI 悬浮液结合, 结果显示能有效使 NZVI 均匀分布于石英砂管柱中, 促进 NZVI 的传输。

Huang 等^[108]尝试用交替浸渍的自组装方法在多孔支撑体上制备了 PAH(聚丙烯胺盐酸盐)/PAA 聚电解质多层膜, 以此为载体制备了固载 NZVI 材料并用于 TCE 的脱氯, 在低 pH 条件下组装的聚电解质改善了 NZVI 的极性, 可以为 NZVI 提供一个便于和疏水性污染物(TCE 等)接触的微环境, 从而大大提高了降解效果。通过调整聚电解质组装介质的 pH 将 NZVI 颗粒直径有效地控制在一个较小的范围, 而且可调的聚电解质多层膜可应用于多种物理结构和化学组成复杂的介质中, 扩大了 NZVI 技术的环境修复范围。

Zhan 等人^[109]用一种气溶胶辅助工艺制备了硅胶基质包覆的 NZVI/Si 复合材料, 用于 TCE 的脱氯, 效果良好, 且通过柱实验证明该材料的迁移性质大大优越于未包覆的商业化活性 NZVI 颗粒。

Choi 等人^[110, 111]以颗粒活性炭(GAC)为载体, 采用等体积浸渍法→热处理→硼氢化钠还原→钯化一系列程序制备了 GAC 包覆的 GAC/ZVI/Pd 纳米复合材料, 包覆材料比表面积高达 $358 \text{ m}^2/\text{g}$, 铁晶体粒径被控制在 6-12 nm 之间, 该材料用于对 2-氯联苯脱氯, 2 d 内脱氯率高达 90% 以上, 材料机械性能稳定, 反应后 Fe、Pd 基本无流失, 材料在应用时能够同时发挥活性炭和 NZVI 的优势。Choi 与合作者还提出准备以此材料作为新的 PRB 技术来原位修复 PCBs 污染环境^[111, 112]。

1.4 论文选题意义

随着工业的迅速发展,水环境污染问题也日趋严重。当前,水资源污染是世界各国普遍面临的急需解决的问题之一。染料废水是我国目前主要的有害工业废水之一,这类废水的特点是浓度高、色泽深、难降解、成分复杂,主要含有染料,染色助剂,纤维杂质和无机盐等,其中以染料的污染最为严重。因此,染料废水的治理,首先要解决的问题是染料脱色。偶氮类染料占合成染料生产总量的一半以上,该类染料废水是典型的难降解工业废水之一。采用常规的物化和生物法处理存在较大的局限性。如生化法难以适应染料废水水质波动大、生物毒性强等特点,处理效率低;混凝法会产生大量污泥,造成二次污染;活性炭吸附、膜分离等方法处理成本高;高级氧化法目前大多处于实验室研究阶段,尚未得到广泛应用。当前,对该类污染物的处理方法的思路之一是加强预处理并开发各类组合工艺。预处理的目的在于改变染料分子化学结构,降低其生物毒性并实现生物降解性能的转变,以便在后续的常规生物处理中能够得到有效的降解。

零价铁法一直是处理染料废水的一种重要方法,但是普通零价铁的处理速度慢,效率较低。纳米零价铁处理方法作为一种新兴的环境污染治理和修复技术,近年来受到广泛关注和研究,并以其独特的优势为难降解废水的治理提供了一条很具发展前景的技术思路。目前将其用于染料废水的处理报道不多,本课题系统深入研究了该项技术对难降解染料废水还原脱色性能,为纳米铁对难降解污染物治理的推广应用提供了可靠的理论和实验依据。目前,我国染料工业污染较为严重,如果能在上述方面开展广泛研究,并最终应用于实践,将有重要的环境和社会意义。

1.5 主要研究内容及研究方法

本文在前人研究的基础上,制备了纳米铁及树脂固载纳米铁,并研究了对偶氮染料的脱色行为。实验过程中,将MO和DB15溶液的脱色率作为考察指标,分别采用单纯纳米铁粉和树脂固载纳米铁作用两种方案,初步考察了染料液的初始pH值、纳米铁用量、反应物的初始浓度、反应温度、振荡器转速等因素对脱色效果的影响,并分别研究了脱色反应的动力学规律,对MO的脱色反应产物也做了初步鉴定。

第二章 纳米级零价铁对偶氮染料甲基橙的脱色研究

2.1 引言

偶氮染料是含有-N=N-基团染料的总称, 偶氮染料又分为单偶氮、双偶氮、和多偶氮染料, 它是整个染料品种中最多的一类, 约占全部染料的 50%左右, 其中水溶性偶氮染料是重要的纤维用染料之一, 种类繁多, 包括酸性、媒染、活性、中性、阳离子、分散染料等, 被认为是印染废水的主要污染物之一。甲基橙(MO)是具有代表性的水溶性酸性偶氮染料中的一种(其结构式见图 2-1), 广泛应用于化工、纺织和造纸业。该类染料废水是一种难降解的有机废水, 这类染料本身不易生物分解, 活性炭吸附等物化法也只是对其进行转移, 无法使其完全分解。MO 常被用作实验室研究光催化材料活性的典型代表性偶氮染料^[113-115], 用零价铁体系进行处理的报道较少, Hou 等^[116]比较了零价铁对 Orange I、Orange II 和 MO 三种含有不同取代基的单偶氮染料的脱色效果, 结果表明零价铁对 Orange I、Orange II 的脱色反应速率快于对 MO 的脱色反应速率。利用纳米零价铁处理 MO 染料的研究还未见报道。

本研究中, 采用自制的纳米级零价铁, 以 MO 为偶氮染料的代表, 对其模拟染料废水进行了脱色研究。以脱色率为检测指标, 系统研究了影响反应体系的主要因素, 讨论了 MO 初始浓度、纳米铁投加量、水温、pH 值对脱色率的影响, 探索其适宜处理条件; 对实际染料废水中存在的无机盐(Na_2SO_4) 和浆料羧甲基纤维素钠(CMC)对脱色率的影响及其可能原因也做了探讨。

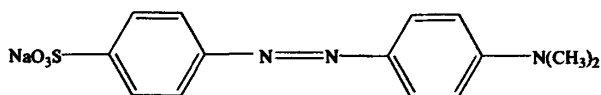


图 2-1 甲基橙 (MO) 的分子结构

2.2 实验仪器与试剂

2.2.1 实验仪器

本研究所使用的主要仪器设备列于表 2-1。

表 2-1 实验仪器一览表

仪器名称	型号	生产厂家
透射电镜	JEM 100 CX-II	日本 JEM 公司
X 射线衍射仪	D 8	德国 Bruker 公司
酸度计	PHS-3C 型	杭州东星仪器设备厂
数控超声波清洗器	KQ 3200DB	昆山市超声仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城工贸有限公司
电子天平	AR 2140	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
台式水浴恒温振荡器	TSHZ-A 型	上海跃进医疗器械厂
真空干燥箱	DZF-6020 型	上海精宏实验设备有限公司
恒温磁力搅拌器	85-2 型	江苏金坛医疗仪器厂
紫外可见分光光度计	T6 新世纪	北京普析通用仪器有限公司
光栅分光光度计	722 型	厦门分析仪器厂
微孔过滤器(膜)	0.45 μm	上海市新亚净化器件厂

2.2.2 实验试剂

本实验所使用的主要试剂列于表 2-2

表 2-2 主要实验试剂

药品名称	分子式	规格	生产厂家
硼氢化钠	NaBH_4	分析纯	中国国药集团化学试剂有限公司
三氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	中国国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
甲基橙	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	分析纯	北京化学试剂三厂
盐酸	HCl	分析纯	洛阳市化学试剂厂
丙酮	CH_3COCH_3	分析纯	天津市北方天医化学试剂厂
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯	北京化工厂
对氨基苯磺酸	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$	分析纯	天津市博迪化工有限公司
无水硫酸钠	Na_2SO_4	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心

2.3 实验方法

2.3.1 纳米铁颗粒的制备

纳米铁的合成采用液相还原法^[117], 所有溶液使用前均通氮除氧。

制备方法: 采用自制的滴加装置, 在氮气保护、磁力搅拌下, 将1.6 mol/L 的NaBH₄溶液逐滴加入等体积的1.0 mol/L FeCl₃·6H₂O溶液中, 二者按下式反应^[118]:



反应完成后, 继续搅拌20 min。将反应后的溶液真空抽滤, 并先后用稀盐酸、去离子水和1:1(v/v)乙醇/丙酮洗涤数次, 于真空干燥箱中干燥后放入干燥器备用。

2.3.2 纳米铁颗粒的表征

纳米铁的形貌结构由日本 JEM 100CX-II 透射电镜(TEM)进行表征。纳米铁颗粒浸没在无水乙醇中, 经过超声波分散后滴在铜网上制成电镜试样, 用透射电镜观察纳米铁颗粒的形状和大小。

纳米铁颗粒的晶体结构由德国 Bluker D8-Advance X-射线衍射仪(XRD)进行测定。采用铜 K α 辐射, 操作电压为 40 kV, 操作电流为 40 mA, 扫描范围 20°~70°。

2.3.3 脱色实验

染料储备液由适量的染料溶于 1 L 去离子水中配制而成, 使用前调节 pH 并添加共存物制成模拟染料废水。

脱色实验在 250 ml 平底玻璃烧瓶中完成。分别考察了不同影响因素包括 MO 初始浓度、纳米铁投加量、溶液初始 pH、反应温度以及共存无机盐 Na₂SO₄ 和浆料 CMC 的影响。溶液的初始 pH 由稀 HCl 或者稀 NaOH 进行调整, 并由 pHS-3C 型精密酸度计进行测定。

实验方法: 将一定量的模拟 MO 溶液, 置于平底玻璃烧瓶中, 通氮除氧 30 min 并恒定到所需温度后, 加入一定量的纳米铁颗粒, 立即用橡胶塞密封, 置于超声波清洗器(频率 40 kHz, 工作功率为 105 W)中, 超声分散 1 min, 然后迅速放入恒温水浴振荡器中, 固定转速为 120 r/min, 每隔一定的时间用注射器取样。取样方法: 注射器取样后用装有 0.45 μm 混合纤维素酯微孔滤膜的过滤器过滤, 留待测定。

2.3.4 分析方法

MO 水样经 UV-Vis 分光光度计从 200 到 750 nm 全程扫描, 发色团于 465 nm 处出现最大吸收峰, 在该波长下测定不同反应时间水样的吸光度。根据吸光度与浓度工作曲线计算出水样中 MO 的浓度。工作曲线如图 2-2 所示, 线性方程为 $A = 0.01712 + 0.07348C$ (mg/L), 相关系数 $R = 0.9999$ 。

$$\text{脱色率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2-2)$$

式中, C_0 : MO 溶液的初始浓度, C_t : 反应时间 t 时刻 MO 的浓度。

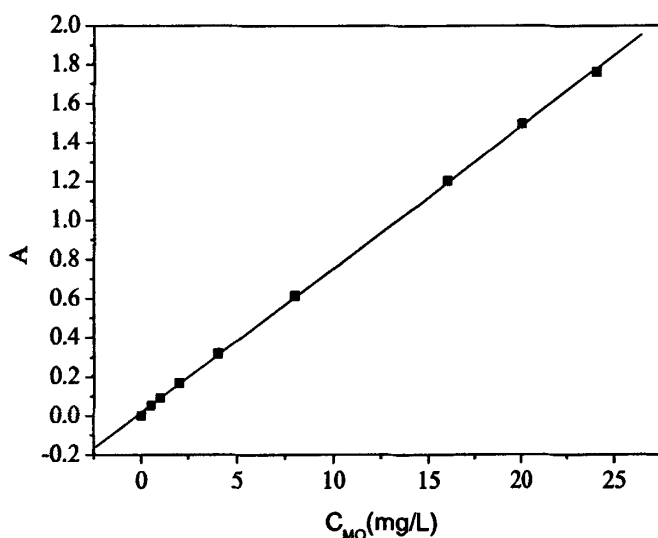


图 2-2 MO 工作曲线

2.4 结果与讨论

2.4.1 纳米铁颗粒的表征

图 2-3 为纳米铁颗粒的 TEM 图, 从图中可以看到合成的纳米铁颗粒为近似球形, 粒径处于 20—80 nm 的范围以内。图 2-3 (a)和(b)是在相同放大倍数下透射电镜从铜网上不同角度拍摄的图片, 图 2-3 (a)中显示球状颗粒连接成树枝状, 表明合成的纳米铁多以链状聚合物形式存在, 这是由于具有磁性的纳米级颗粒受地磁力、小颗粒间的静磁力以

及表面张力等共同作用的结果，且由于超微颗粒的表面效应，颗粒间的结合力超过颗粒本身的重量，致使颗粒易于团聚，加之纳米铁颗粒之间有磁性相互作用，因此，看起来为团聚状。图 2-3 (b)得到的分散状态的单独纳米铁颗粒可能是由于前处理中超声作用的结果。

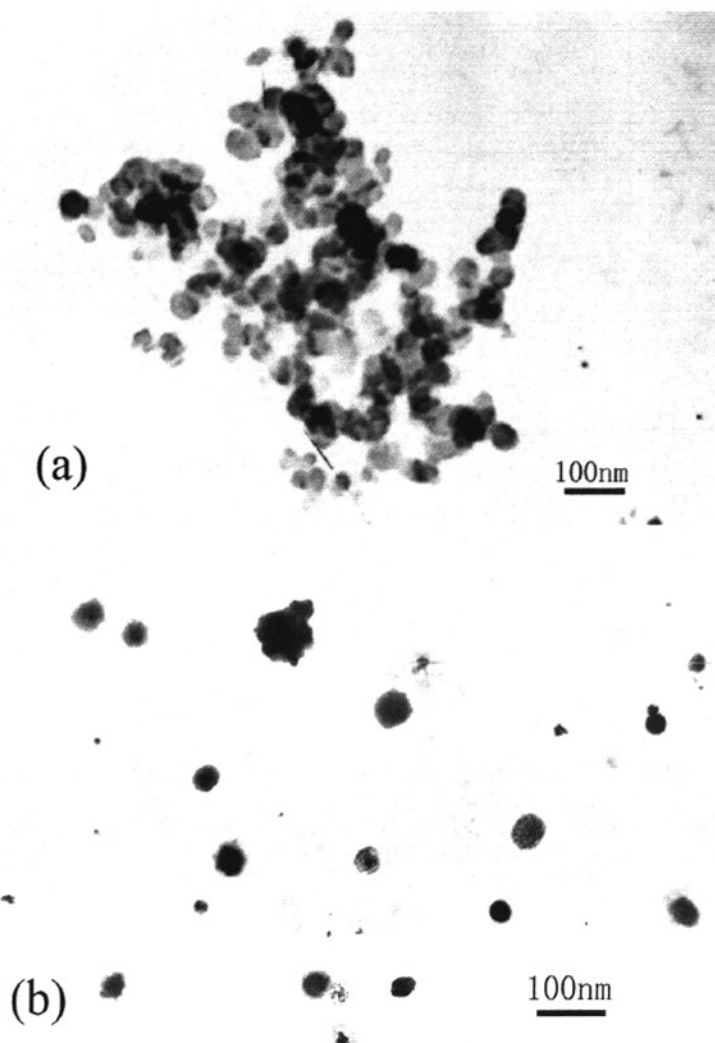


图 2-3 纳米铁颗粒 TEM 图，放大 20000 倍

(a) 团聚的纳米铁；(b)分散的纳米铁颗粒

图 2-4 为纳米铁的 XRD 图。 $2\theta = 44.86^\circ$ 处的峰为零价铁的衍射峰。该峰较低较宽，说明合成的纳米铁颗粒大多以无定形结构存在。Liu 等^[119]研究发现，纳米铁的晶化程

度是影响其反应活性的一个很关键的因素，由液相还原法合成的纳米铁一般是铁硼(Fe(B))合金或者是 Fe(B)氧化物，与商品化的高晶度 Fe⁰、气相还原法得到的纳米零价铁(RNIP)相比，其高度无序的晶形结构有利于活化和利用反应过程中生成的氢。

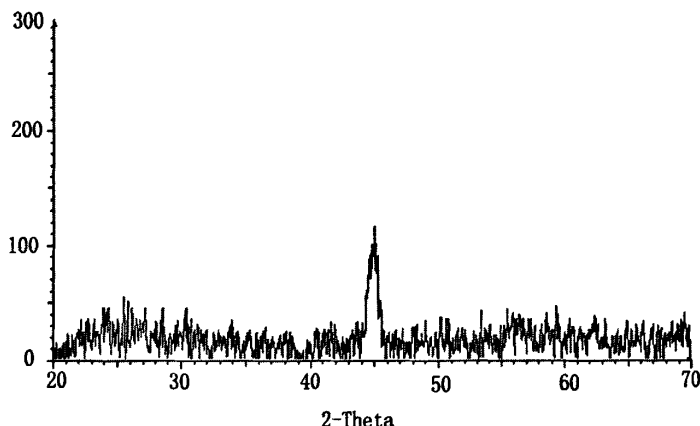


图 2-4 纳米铁的 XRD 结构图
Cu Ka 射线, 40 mA, 40 kV

2.4.2 甲基橙初始浓度与反应时间对脱色率的影响

在30°C, pH=6, 纳米铁投加量为0.5 g/L条件下, 对初始浓度分别为50, 100, 150, 200, 300 mg/L染料MO的水溶液进行脱色处理, 结果如图 2-5 所示。从图中可以看出, 染料初始浓度越小, 越利于脱色, 同样实验条件下, 50 mg/L的MO经过15 min 即可完全脱色, 而经过1小时后初始浓度为100, 150, 200, 300 mg/L 的MO 脱色率分别为100%、98.4%、97.3%和84.8%。从图中还可以看出, 达到同样脱色率时, 脱色时间随染料初始浓度的升高而延长, 在最开始的10 min内, 脱色速率最大, 然而随着反应的进行, 曲线逐渐变的平缓, 这是因为刚开始时, 纳米铁有效表面积大, 因而反应速率也较快, 吸附还原性能较强, MO在纳米铁表面迁移的速率较大, 相应的反应率也高。而且在反应初期, 体系内生成的大量氢气向外扩散时会引起水和纳米铁颗粒的对流, 从而阻止了反应产物在颗粒表面的积聚, 保持颗粒表面的反应活性^[120]。但随着反应进行, 产生的氢气逐渐减少, 纳米铁表面被生成的氧化铁等物质所覆盖, 活性反应位点被占据, 减缓电子传递而影响到反应速率。

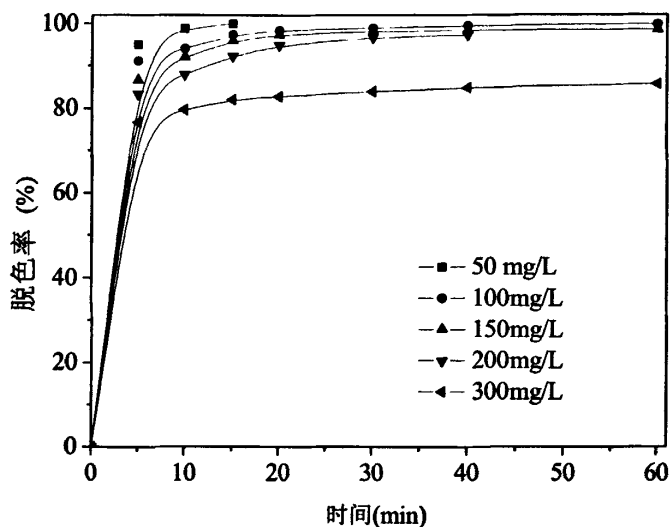


图 2-5 反应时间及染料初始浓度对脱色率的影响

纳米铁投加量, 0.5 g/L; 初始 pH=6; $t=30^{\circ}\text{C}$

2.4.3 不同纳米铁投加量对脱色率的影响

在 30°C , pH=6 时, 分别在不同纳米铁投加量条件下对初始浓度为 100 mg/L 的 MO 溶液进行了脱色实验, 实验结果如图 2-6 所示。图中 MO 浓度随时间变化的趋势说明, 投加量是影响脱色反应速率的重要因素。零价铁还原降解的反应为非均相表面反应, 必须先吸附在铁表面的反应活性点上, 与 Fe^0 进行电子传递, 最终被还原并伴随着 Fe^0 被氧化腐蚀。反应活性点与铁表面的不规则的缺陷相关, 在活性点处零价铁具有较强的吸附和还原反应性能, 能为还原降解提供良好的位点。因此, NZVI 浓度较高时, 反应活性位点较多, 染料分子被吸附的量也越多, 其被零价铁还原脱色的绝对量是增加的。因此, 在相同时间点的脱色率随纳米铁投加量的增大而增大, 反应 60 min 时, 不同纳米铁投加量条件 (0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 g/L) 下 MO 具有不同的脱色程度(分别为 70.3%, 90.6%, 97.1%, 99.8%, 100%), 其中, 投加量为 0.6 g/L 时, 反应 20 min 时脱色率即可达到 100%。增加纳米铁投加量可以有效缩短反应时间。但是当纳米铁增加到一定程度, 即过量一定程度的时候, 纳米铁的投加量对脱色率影响已经不明显了, 此时只是影响化学反应速率。实验中发现, 由于纳米铁颗粒极易团聚, 用量过高时, 反应容器底部有大量铁粉沉积, 参与反应的纳米铁粉有效质量减少, 造成浪费。综合考虑到反应效果和经

济等因素,对于初始浓度为 100 mg/L 的 MO 溶液的脱色处理, NZVI 的投加量以 0.5 g/L 为较适宜。

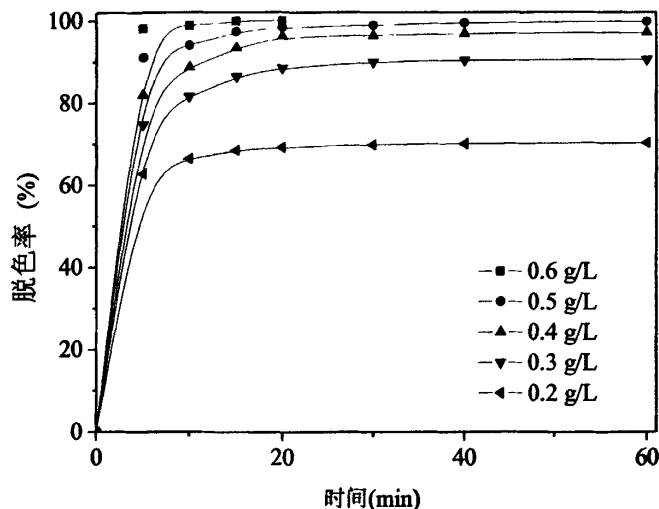


图 2-6 纳米铁投加量对脱色率的影响

MO 初始浓度, 100 mg/L; 初始 pH=6; T=30℃

2.4.4 溶液初始 pH 对脱色率的影响

在 Fe^0 -污染物反应体系中, pH 被认为是一个重要的影响因素。实际废水的 pH 值有很大差异, 所以有必要研究不同 pH 值对反应效果的影响。Yang 等^[121]的研究结果表明, 纳米铁对硝酸盐的降解是一个酸促过程。Zhang 等^[122]认为, H^+ 的存在对加快反应有二种作用机制: 一是 H^+ 直接参与污染物还原反应; 再就是 H^+ 有利于污染物分子在铁活性点位上的吸附。我们知道, MO 是一种酸碱指示剂, 酸碱平衡常数 $\text{pK}_a=3.4$, 其分子结构和颜色均随溶液 pH 值的变化而不同, 如图 2-7 所示, 在 $\text{pH}\geq 4.4$ 时, 其主要显色团是偶氮基, 显黄色; 在 $\text{pH}\leq 3.1$ 时, 其主要显色团是对醌基, 显红色; 在 $3.1<\text{pH}<4.4$ 时, 水溶液显橙色。MO 溶液最大吸收波长与吸光度随溶液 pH 的变化情况如图 2-8 所示, $\text{pH}>4.18$ 时, pH 对 MO 水溶液的吸光度和最大吸收波长的影响极小, 可以忽略。考虑到 MO 本身颜色变化与 pH 的关系, 而且对于大多数染料废水来说, pH 在 6-10 范围内, 因此在本研究中, 不考虑强酸性条件, 仅考察了 pH 在 4-10 范围内对 MO 脱色的影响, 结果如图 2-9 所示。

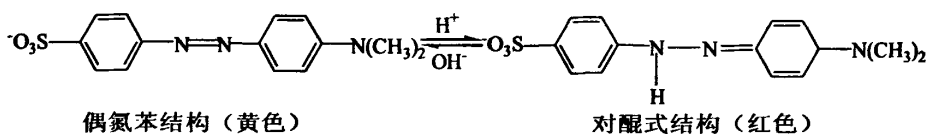


图 2-7 MO 溶液颜色与结构的关系

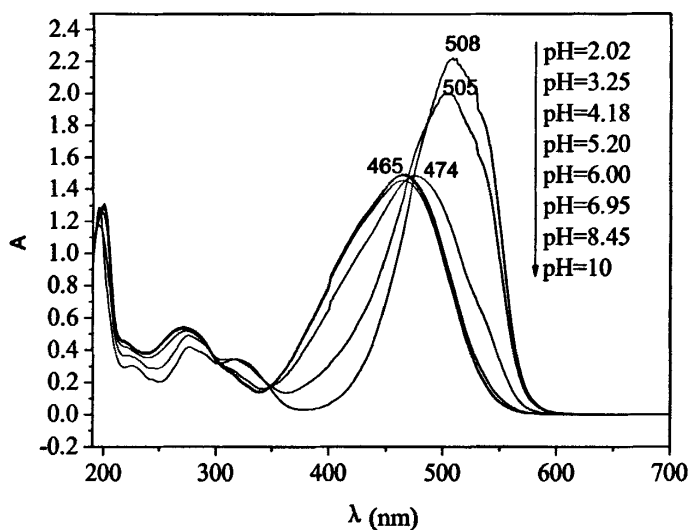


图 2-8 MO 溶液最大吸收波长和吸光度与 pH 的关系

MO 浓度约 20 mg/L

结果发现, 初始 pH 对脱色率有很大的影响, pH 由 4, 6, 8, 增大到 9, 10 时, 反应 10 min 脱色率分别为 95.4%、94%、88.3%、83.4%和 65.3%, 由于低的 pH 值有利于铁表面的腐蚀, 为有机物降解提供较高的表面活性反应场所; 低的 pH 值条件下有利于溶解态 Fe^{2+} 的存在, Fe^{2+} 不仅起到电子传递作用, 而且可以参与反应, 同时还能延缓铁粉表面的钝化^[123]。而高的 pH 值条件下, 铁表面形成一层铁的氧化物、氢氧化物表面钝化层, 占据活性反应场所, 从而抑制反应的进行^[124]。但随着反应的进行, 这种影响逐渐变小。初始 pH=4, 6, 8 时, 反应 60 min MO 溶液几乎都达到完全脱色。当初始 pH 增加到 10 时, MO 溶液脱色率仅为 69.5%。原因可能是溶液 pH 较低($\text{pH}_{\text{zpc}} \approx 8$, pH_{zpc} 为零点电荷时的 pH)时, 铁表面荷正电, 而磺酸基染料分子荷负电^[79], 从而有利于铁表

面吸附染料分子。当溶液 pH 在等电点以上时，铁表面荷负电，极易被铁的腐蚀产物所覆盖，因而不利于脱色反应。然而，即使初始 pH=9 的情况下，MO 溶液在 60 min 内的脱色率可以达到 90% 以上。总的来说，MO 溶液在弱酸性和近中性条件下可以很好的脱色，甚至弱碱性条件下也有较好的脱色效果，而且在未进行 pH 调控的体系中同样表现出令人满意的效果。因此，在实际应用中不需要投加大量的酸或者使用缓冲溶液来保持废水的酸度。而对于传统的铁炭法，一般需要将废水的 pH 值调节至酸性条件才能保证较好的脱色效果，本方法体现了良好的优势。

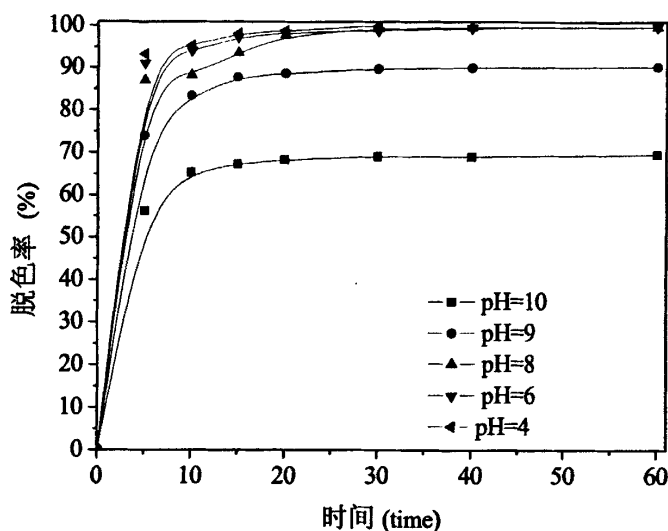


图 2-9 初始 pH 对脱色率的影响

MO 初始浓度, 100 mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; $t=30^{\circ}\text{C}$

2.4.5 温度对脱色率的影响

通常，化学反应对反应温度的变化很敏感，温度对研究化学反应机理有着重要作用^[125]。实验了温度在 20-40°C 范围内对 MO 脱色的影响，结果如图 2-10 所示。由图 2-10 可以看出，温度较低时，不利于化学反应的进行，因而脱色反应进行不彻底，在 20°C 和 25°C 条件下，反应 60 min 后，脱色率分别是 80.5%、89%，而在 30°C 和 40°C 条件下，在 10 min 的反应时间内，脱色率即可分别达到 94%、98.3%。很显然，温度较高时，有利于加速化学反应的进行，升高反应温度可大大缩短脱色时间。一般来说，染料废水水温较高，因此，为该技术在实际中的应用提供了很大方便。

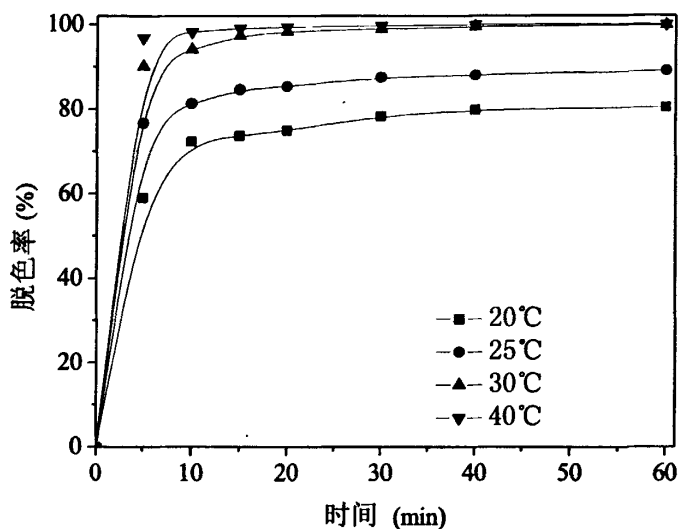


图 2-10 温度对脱色率的影响

MO 初始浓度, 100 mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; pH=6

2.4.6 共存物对脱色率的影响

染料废水往往水质复杂, 含有大量的无机盐, 浆料等染料助剂。各种无机盐对不同的染料作用不尽相同。就酸性染料而言, 加入的无机盐对其染色起着缓染作用。而对活性染料来说, 加入的无机盐对其染色起着促染作用。其中常用的无机盐有氯化钠和硫酸钠等。大量的离子或非离子表面活性剂也作为润湿剂、匀染剂和增溶剂在印染工业中广泛使用, 因此高浓度的无机盐和表面活性剂也是实际印染废水的主要特点之一, 所以必需考虑染料中的添加剂对染料脱色降解的影响。

本文分别以 Na_2SO_4 和羧甲基纤维素钠(CMC)为代表, 考察了对MO脱色的影响。 Na_2SO_4 (俗称元明粉)是常用的缓染剂和促染剂^[126], CMC在纺织工业中用作上浆剂、印染浆的增稠剂、纺织品印花及硬挺整理, 是染料染色推广使用的绿色环保型浆料。

(1) Na_2SO_4 的影响

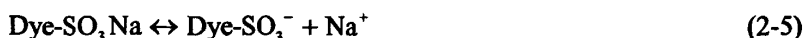
研究了不同量的 Na_2SO_4 存在时对MO脱色率的影响, 如图2-11所示。 Na_2SO_4 的浓度由0增加到2.0 g/L时, MO溶液的脱色率由100%降低到84.6%。 Na_2SO_4 的存在对MO脱色有一定的抑制作用。文献[127]中用“盐效应”来解释无机盐对染料降解的副作用, 即在阴离子染料溶液中加入无机盐后, 能够加剧染料分子的聚合。染料溶液中存在

如下聚合与解离平衡:

聚合:



解离:



因此, 加入无机盐后, 阳离子(通常是 Na^+)会作为一种反离子(counter-ion), 破坏染料分子的解离平衡, 并且 Na^+ 能够减少染料分子之间的静电斥力, 从而促进了染料分子的聚合。鉴于此, 本论文通过紫外光谱研究了一系列不同浓度的 Na_2SO_4 对染料聚合的影响, 如图 2-12 所示, 几条光谱线基本重合, 可见在研究范围内, Na_2SO_4 对 MO 的聚合反应的影响极小, 可忽略不计。

那么 Na_2SO_4 对染料脱色的抑制作用可能的原因是: 首先, 由于纳米铁表面覆盖一层氧化物(核-壳结构), 当溶液 pH 值在等电点以下时, 铁表面荷正电^[79], 容易吸附带负电的阴离子, 同时, 氧化物还可以与含一个或者较多个孤对电子的阴离子通过配位作用形成共价键^[118]。

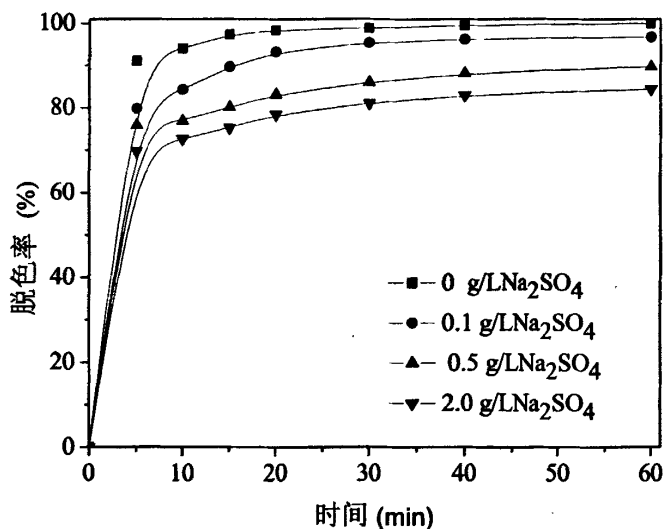
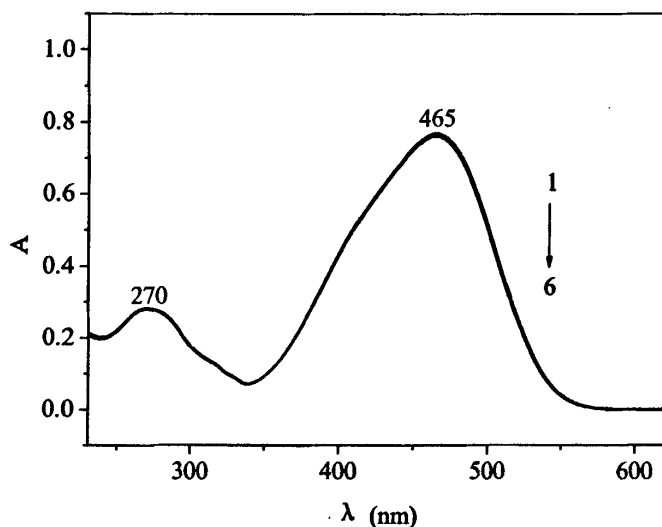


图 2-11 Na_2SO_4 对脱色率的影响

MO初始浓度100 mg/L; 纳米铁投加量0.5 g/L; 初始pH=6; t=30°C

图 2-12 不同浓度 Na_2SO_4 存在下 MO 的 UV-Vis 光谱

MO 浓度, 10 mg/L; Na_2SO_4 浓度, (1)0, (2)0.05, (3)0.2, (4)1.0, (5)5.0, (6)20 g/L

因此, SO_4^{2-} 可能会与磺酸基染料分子在纳米铁表面竞争抢占反应活性位点, 减小了染料分子与铁表面的接触机会, 从而使脱色率降低。其次, Feng^[128]等研究发现, 高浓度的阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 等)的存在会加剧纳米粒子的聚集, 因而会降低纳米铁的活性。

(2) 浆料 CMC 的影响

考察了浆料 CMC 的存在对脱色率的影响, 如图 2-13 所示。

由图 2-13 可以看出, 浆料 CMC 的存在对 MO 的脱色也有抑制作用, 溶液中 CMC 浓度分别为 0, 0.08, 0.16 g/L 时, 100 mg/L 的 MO 反应 60 min 后脱色率分别为 100%, 88.94%, 82.72%。原因可能是 CMC (钠盐) 是一种大分子阴离子, 容易被铁表面吸附, 其次, CMC 作为一种表面活性剂, 具有亲油-亲水独特的两分子结构, 因而它们在溶液中表现出形成胶团的特殊性质, 胶团的存在使介质的性质发生很大的变化。在胶团溶液中, 介质反应速率的增加或者降低, 决定于基质在胶团相中及在溶液内部的不同反应速度, 以及基质在此二相中的分布。胶团对于反应速度的作用, 基本上可以归之于基质与表面活性剂聚集体之间的静电作用和疏水相互作用以及周围的水结构发生的变化, 该胶团对染料分子也有吸附作用。另外, CMC 本身有一定的粘度 ($\text{RH}=600\text{-}1000$ 厘泊), 这种大分子物质

会包覆在纳米铁表面，不利于染料分子向铁表面的扩散，从而延缓了染料的脱色反应。因此，印染退浆工艺中的退浆效果会直接影响染料的脱色效果。

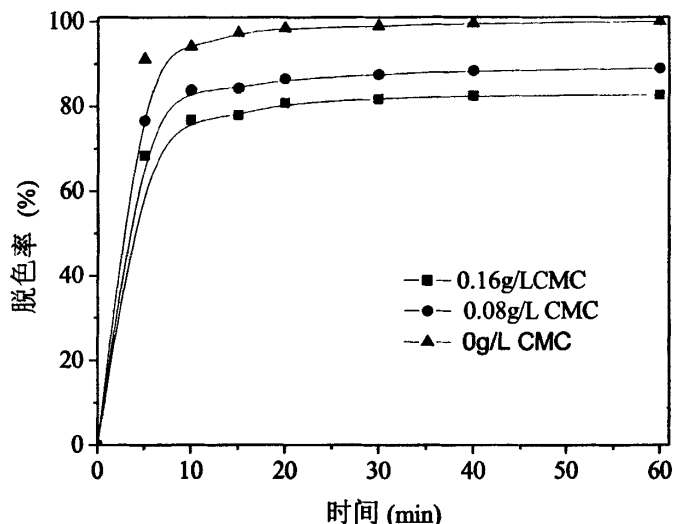


图 2-13 CMC 对脱色率的影响

MO初始浓度, 100mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; 初始pH=6; t=30°C

2.5 本章小结

本研究提供了一种对难降解偶氮染料废水的预处理技术，结论如下：

- 1 纳米铁对偶氮染料甲基橙的脱色反应是一个快速过程，脱色反应几乎集中在在反应前10 min内。反应温度的升高更有利于加速脱色反应进程。
- 2 适量的纳米铁投加量对染料的脱色非常重要。一般来说，纳米铁投加量越大，反应速率越快。在同样的纳米铁投加量下，脱色率随着染料浓度的减小而增大。
- 3 初始pH=4, 6, 8时，染料的最终脱色率均接近100%，即使初始pH=9，脱色率在60 min内也可达到90%以上。因此，这种技术对该类染料废水的处理基本不需要调节pH。
- 4 无机盐 Na_2SO_4 和浆料CMC的存在对染料的脱色均有一定的抑制作用。可能的原因就是共存阴离子与染料分子抢占纳米铁表面活性反应位点的竞争作用。

第三章 纳米铁对甲基橙脱色产物分析与反应动力学研究

本章通过紫外-可见(UV-vis)光谱、傅里叶变换-红外光谱(FTIR)表征和气相色谱-质谱(GC-MS)分析对脱色反应产物进行了鉴定,并分析了脱色反应机理。根据实验所得数据,对脱色反应的动力学规律进行了分析。

3.1 脱色产物分析

3.1.1 主要仪器

表 3-1 主要实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
紫外可见分光光度计	T6 新世纪	北京普析通用仪器有限公司
气相色谱-质谱联用仪	6890/5793N 型	安捷伦有限公司
傅里叶变换红外扫描仪	Perkin-Elmer 983 型	美国 Perkin-Elmer 公司
旋转蒸发器	RE-52	上海亚荣生化仪器厂

3.1.2 紫外光谱分析

采用紫外-可见分光光度计,在 190 -800 nm 范围内,从紫外图谱上看染料的脱色情况,分析染料的发色基团和共轭结构的破坏程度。脱色反应过程 MO 溶液在紫外-可见光谱上的吸收情况见图 3-1。MO 在紫外和可见光区域各有一个吸收峰,270 nm 处代表的是甲基橙分子结构中苯环 π - π^* 共轭产生的吸收峰,465 nm 处代表的是甲基橙分子结构中偶氮基团的吸收峰^[129]。随着反应的进行,5 min 后,可见区的 465 nm 特征吸收和紫外区 270 nm 吸收逐渐消失,说明脱色反应破坏了染料分子中的共轭结构和发色基团。随着反应时间的延长,染料分子在可见区的偶氮结构共轭发色体系的特征峰逐渐被破坏。然而在紫外区,在 248 nm 左右出现一新的吸收峰,与对氨基苯磺酸标准溶液的紫外光谱对照,如图 3-2 所示,图谱的最大吸收峰位置一致,故推测产物中有对氨基苯磺酸钠。

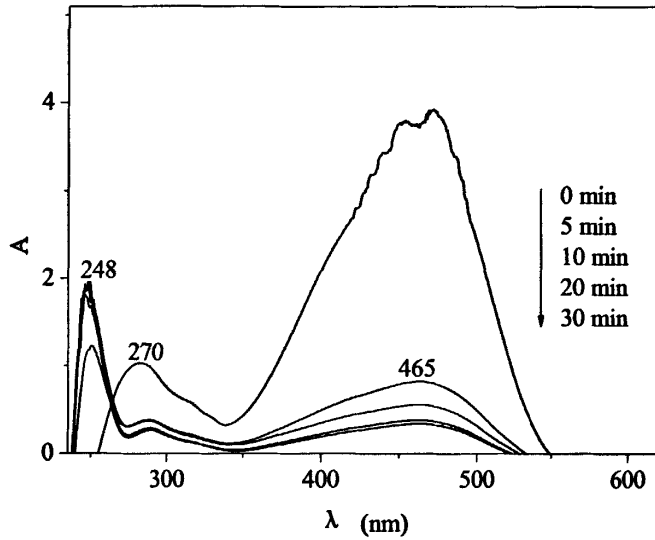


图 3-1 MO 溶液脱色过程不同时间紫外-可见光谱图

MO初始浓度为50 mg/L; NZVI 投加量0.3g/L;初始pH = 6; t = 30°C

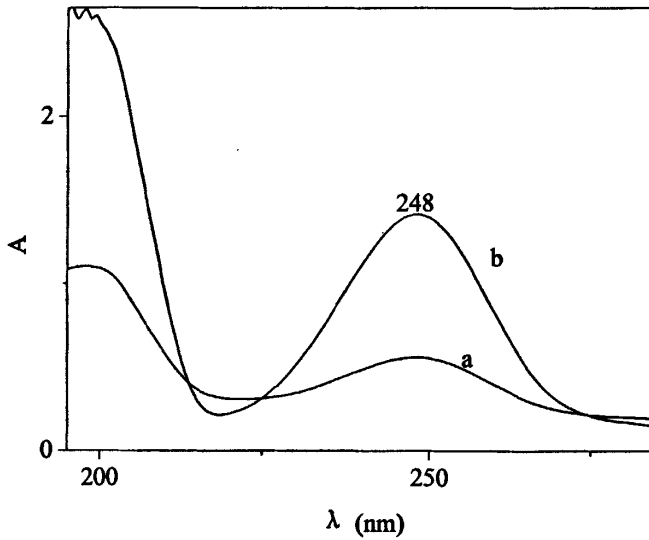


图 3-2 脱色后溶液(a)与对氨基苯磺酸标准溶液(b)紫外图谱对照

3.1.3 红外光谱解析

脱色反应完成后，将反应溶液高速离心，沉淀经分离后于干燥箱中干燥，然后与 KBr 压片进行红外光谱分析。并与纯 MO 固体粉末样品进行对比分析。

在图 3-3a 纯 MO 的红外光谱图中， $1450\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的弱吸收峰为偶氮双键的振动吸收峰， 1521 cm^{-1} 和 1451 cm^{-1} 为苯环骨架上的 C—C 的振动吸收峰， 1121 cm^{-1} 为苯环上 1,4 取代基的吸收振动峰， 1369 cm^{-1} 为 N 原子连接于苯环的 C—N 特征吸收峰， 1040 cm^{-1} 为 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的特征吸收峰。

脱色反应后的铁样品红外光谱图见图 3-3 b。 $1450\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 的偶氮双键的振动吸收峰消失， $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的特征吸收峰的波数降至 1031 cm^{-1} ，且振动强度大幅衰减，相应的苯环上 1,4 取代移至 1127 cm^{-1} 。由此推断除了零价铁的还原作用外，还存在这样的机理：MO 分子中苯环对位带负电的酸性基团 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 被吸附于铁表面，与铁表面带正电的 FeOOH 产生配合作用^[130]，MO 分子在氧氢氧化铁的界面上形成配合物后，被吸附的有机还原性配体与氧氢氧化铁表面 Fe^{3+} 原子中心发生电荷转移，在此过程中，发生了界面氧化作用，MO 结构中偶氮分子中的大 π 键被氧化开键，而使染料脱色。 $1637\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 附近为 C=C 骨架伸缩振动，处理 1 h 后苯环骨架伸缩振动峰减弱，仅出现 1631 cm^{-1} 的弱吸收峰和 1525 cm^{-1} 的肩峰。说明共轭结构中不饱和键被打开后，溶液中饱和 C-H 浓度增加。

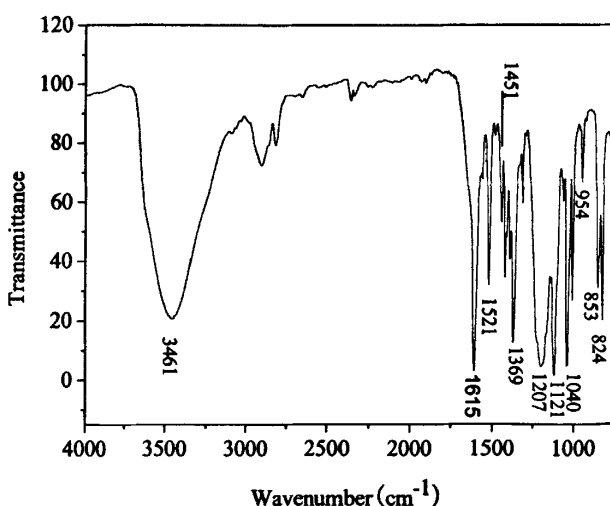


图 3-3 (a) 甲基橙红外光谱图

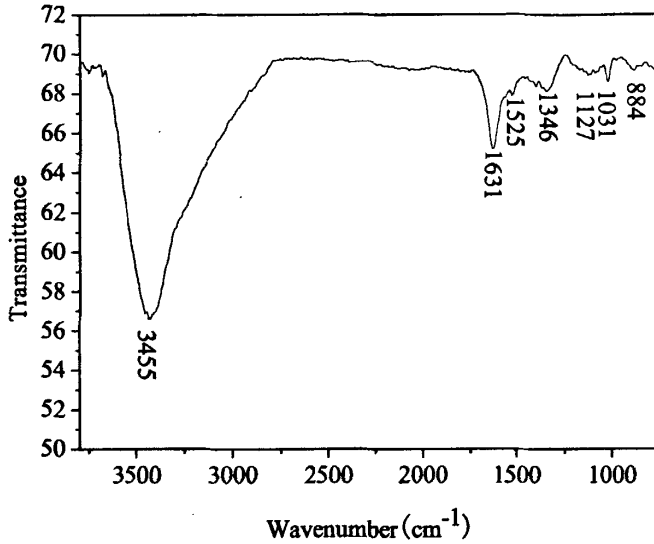


图 3-3 (b) 脱色反应后铁的红外光谱图

3. 1. 4 气相色谱-质谱联用解析

脱色反应完成后，将溶液过滤，取 80 ml 滤液进行旋转蒸发，浓缩后瓶壁上残留物用 40 ml 无水乙醇溶解。

GC-MS 分析条件：HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)；载气 He，流速 1.0 mL/min，分流比为 2: 1；起始温度 50 °C，升温速率 10 °C/min，升温至 240 °C，保持 11 min；汽化室温度 280 °C；电离方式 EI。

脱色产物的气相色谱图如图 3-4 所示，产物质谱图如图 3-5 所示。

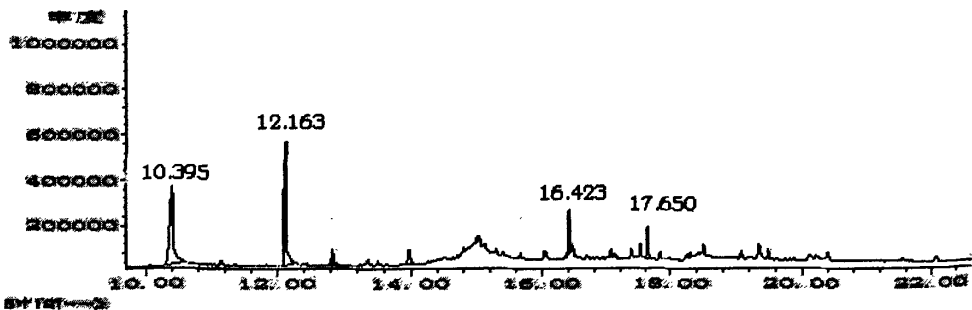
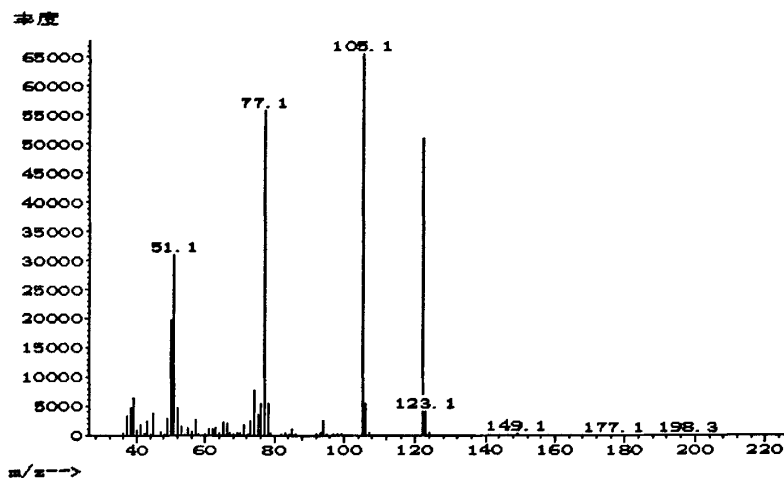
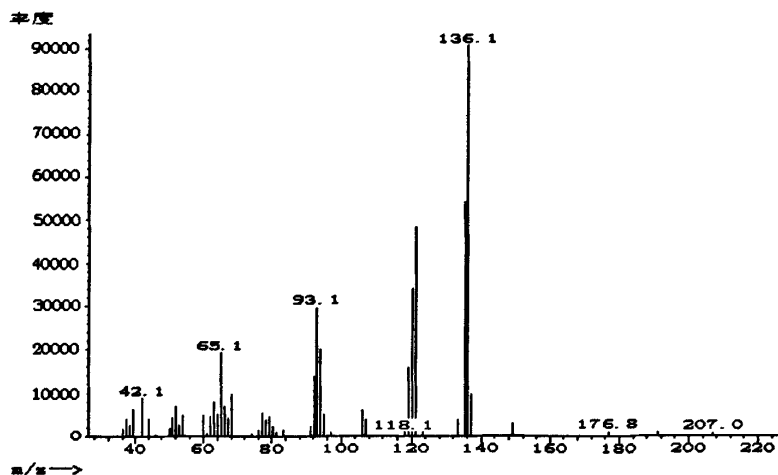


图 3-4 脱色产物的气相色谱图

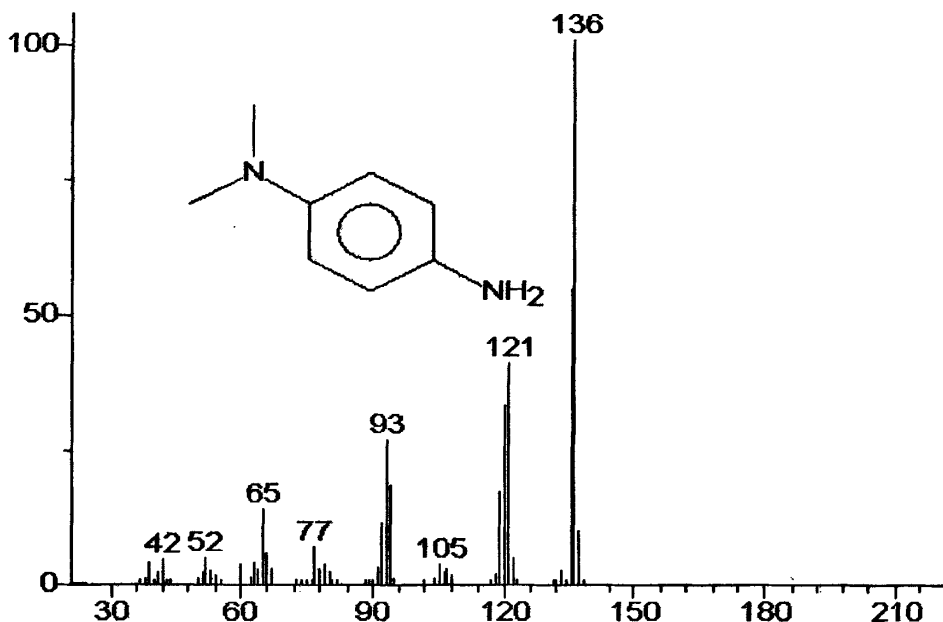
其中保留时间为 16.423 min 和 17.650 min 的谱峰为仪器检测出的烷烃类杂峰,可以不予考虑。10.395 min 和 12.163 min 对应的谱峰应为主要产物峰。图 3-5(a)为保留时间为 10.395 min 的产物对应的质谱图,由于未找到相应的标准质谱图,根据所显示的碎片情况,初步推测该物质为 N-甲基对苯二胺。保留时间为 12.163 min 的产物对应的质谱图见图 3-5(b),与标准图谱 3-5(c)相对照,证实该产物是 N,N-二甲基对苯二胺。



(a) 保留时间为 10.395 min 的产物质谱图



(b) 保留时间为 12.163 min 的产物质谱图



(c) N,N-二甲基对苯二胺标准质谱图

图 3-5 脱色产物质谱图

3.2 脱色反应动力学分析

大多数表面反应可以用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型拟合,该模型是一种理想表面的反应动力学,假设表面是均匀的、被吸附的分子间没有相互作用、决定反应速率步骤的是化学反应而不是吸附过程。根据文献[93, 125, 131, 132],在纳米铁-污染物体系中,动力学模型一般按照一级或者准一级反应处理。然而, Yang^[121]等和 Wang^[133]等研究表明,纳米铁对硝酸盐的降解过程不符合一级反应模式。众所周知,零价铁-污染物之间的反应是一个表面反应过程,反应速率不仅与污染物浓度有关,还与零价铁活性表面有关。假如活性表面视为不变,反应可以按一级反应处理。但是,一旦活性表面的反应位点达到饱和,污染物在铁表面的传递将受限于质量传递^[134],随着反应的进行,铁表面的活性也逐渐衰退。而且一级反应或者准一级反应往往只考虑了单活性位点,而忽略了铁表面非反应位点对污染物的吸附作用^[135]。

总之,纳米铁与染料分子的反应是由纳米铁表面的活性位点和吸附位点同时起作用的,其反应是一个比较复杂的过程,不能用简单的一级动力学模式来描述。

根据实验数据,用 origin 软件对脱色动力学进行模拟,发现用一级指数衰减方程

($y=y_0+Ae^{-kt}$)来拟合 MO 浓度随时间 t 的变化关系最佳, 参考文献[88], 反应动力学方程可以用下列经验公式来表达:

$$C_t = C_{ultimate} + (C_0 - C_{ultimate}) \times \alpha \times \exp(-kt) \quad (3-1)$$

C_0 为染料初始浓度, C_t 为反应时刻 t 时的染料浓度, $C_{ultimate}$ 为最终剩余的 MO 浓度, α 代表变异系数, k 代表经验速率常数(min^{-1})。 $C_{ultimate}$, α , k 由非线性衰减(一级指数衰减)拟合得到。

3.2.1 MO 初始浓度的影响

不同 MO 初始浓度下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线见图 3-6, 曲线拟合数值见表 3-2。

反应速率受染料的初始浓度影响较大, 说明了铁表面的反应点是有限的, 反应物浓度过大则会出现饱和效应。即溶液的初始浓度越高, 相对于单个分子与零价铁表面发生反应的几率越低, 染料分子在零价铁表面的吸附会对活性点产生竞争效应, 从而导致其相对的处理反应速率降低。而染料初始浓度越小, 纳米铁相对过量程度越大, 反应速率越快。

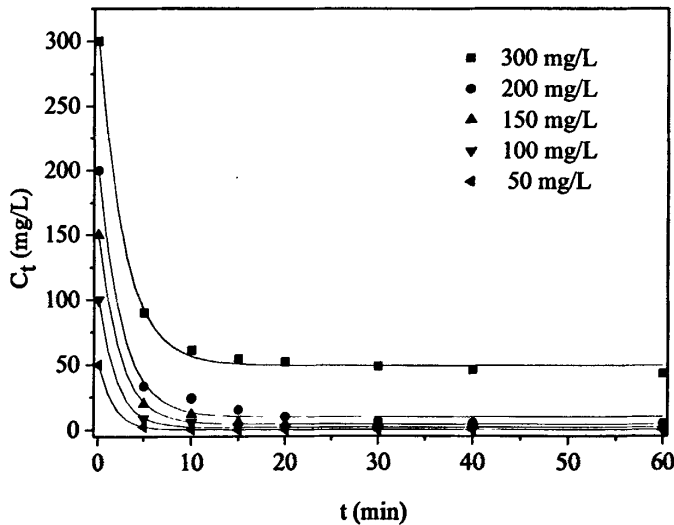


图 3-6 不同 MO 初始浓度条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线

纳米铁投加量, 0.5 g/L; 初始 pH=6; t=30°C

表 3-2 不同 MO 初始浓度条件下反应动力学常数

$C_0(\text{mg/L})$	$C_{\text{ultimate}}(\text{mg/L})$	α	$k(\text{min}^{-1})$	r^2
50	0.0937	1	0.603	0.9999
100	1.8114	0.9998	0.511	0.9978
150	4.341	0.9994	0.429	0.9975
200	9.8528	0.9988	0.392	0.9936
300	48.8222	0.9992	0.351	0.9982

3.2.2 纳米铁投加量的影响

不同纳米铁投加量条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线见图 3-7，曲线拟合数值见表 3-3。

一般在化学工业中，常常增加一种反应物的量来提高另一种反应物的转化率。在脱色反应中，NZVI 作为一种反应物，增加其投加量应该有助于脱色反应的进行。NZVI 的投加量越多，其提供反应的表面积越大，在相同时间内有更多的被吸附在铁粉表面的反应活性点并发生还原反应。因此，当 NZVI 投加量由 0.2 g/L 增加到 0.6 g/L 时，脱色反应速率常数由 0.306 min^{-1} 增加到 0.815 min^{-1} 。

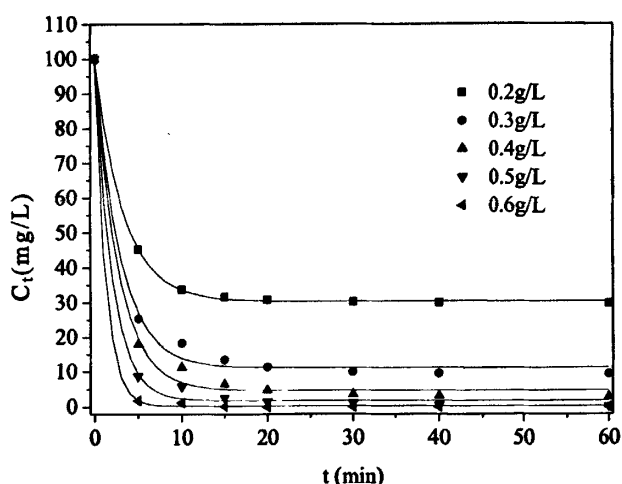


图 3-7 不同 NZVI 投加量时脱色反应的一级指数衰减拟合曲线

MO 初始浓度 100 mg/L，初始 pH=6，T=30°C

表 3-3 不同 NZVI 投加量条件下反应动力学常数

NZVI 用量(g/L)	$C_{ultimate}(mg/L)$	α	$k(\min^{-1})$	r^2
0.2	30.0277	0.9997	0.306	0.9998
0.3	11.2130	0.9982	0.346	0.9951
0.4	4.7167	0.9988	0.372	0.9961
0.5	1.8114	0.9998	0.511	0.9978
0.6	0.2074	1	0.815	0.9999

3.2.3 初始 pH 值的影响

不同初始 pH 条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线见图 3-8，曲线拟合数值见表 3-4。从表 3-4 可以看出，反应速率常数随着初始 pH 值的升高而下降。在低 pH 值条件下， Fe^0 能够腐蚀产生更多的 H 原子和 Fe^{2+} ，促进了还原反应的进行。碱性条件下，铁表面容易被氧化物以及氢氧化物钝化层覆盖，使得可以供给反应和吸附的活性反应场所减少，从而相应的吸附量和反应速率常数也大大减小。即初始 pH 值的降低会加快反应的进行，但是这种影响的程度随着反应的进行而减小。Yang^[121]认为，较低的 pH 在很大程度上起到了酸洗铁粉的作用，也就是说，它将溶解掉铁的氢氧化物和纳米铁表面其他的保护层，从而为纳米铁与染料分子的化学反应提供更多新鲜反应位点。在本实验中，这种酸洗作用同样存在，但是由于实验只是调节了初始 pH 而未在过程中实行 pH 控制，因此溶液中的 H^+ 被迅速消耗，体系 pH 值不断提高(结束反应时测定各溶液 pH 值均在 8-9 左右)，所以，这种酸洗作用仅在反应进行的初期有明显效果。从实验结果可以看出，在反应开始的第一个 5 min，脱色率随 pH 值降低而明显增大，而随着反应的进行，脱色率的差距呈减小趋势。此外，虽然初始 pH 值的降低对反应有一定程度的促进作用，但是在未进行 pH 调控的体系中脱色率同样表现出令人满意的效果。考虑到实际应用的适用性，不推荐进行 pH 调节。

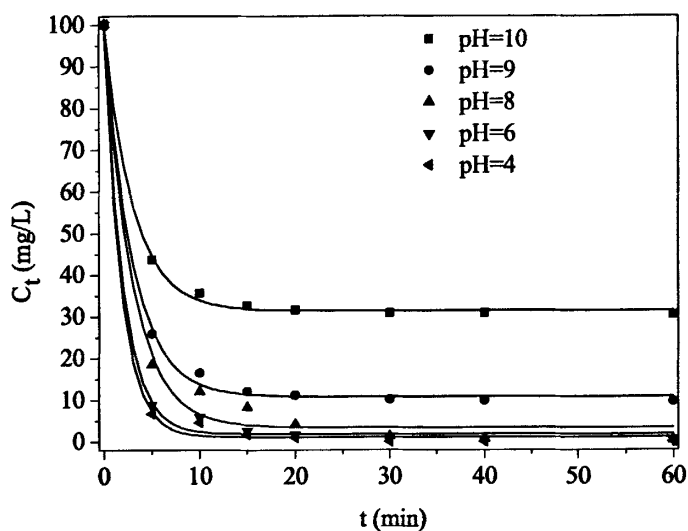


图 3-8 不同初始 pH 条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线
MO 初始浓度, 100 mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; $t=30^{\circ}\text{C}$

表 3-4 不同初始 pH 条件下反应动力学常数

初始 pH	$C_{ultimate}(\text{mg/L})$	α	$k(\text{min}^{-1})$	r^2
4	1.1088	0.9999	0.559	0.9983
6	1.8114	0.9998	0.511	0.9978
8	3.4456	0.9976	0.342	0.9906
9	10.8368	0.9988	0.339	0.9982
10	31.4636	0.9989	0.331	0.9985

3.2.4 温度的影响

不同温度条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线见图 3-9, 曲线拟合数值见表 3-5。由表中数据可知, 随着反应温度的升高, 脱色反应速率常数迅速增加, 说明脱色反应速度对温度的变化比较敏感, 较高的温度能够大大加快脱色反应速率, 缩短脱色处理时间。

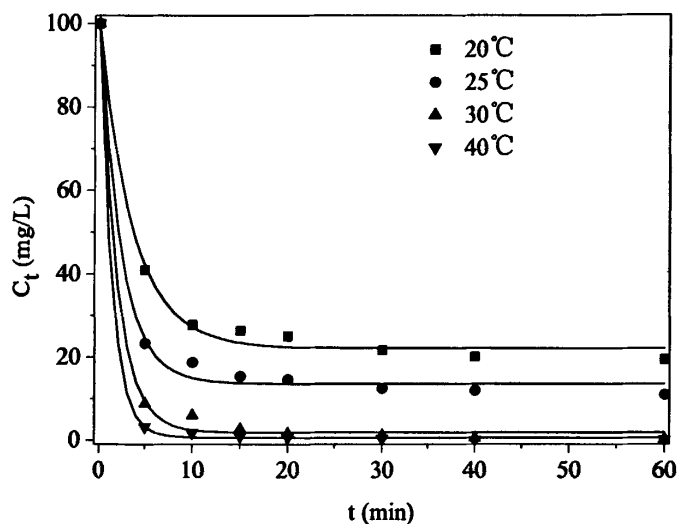


图 3-9 不同温度条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线

MO 初始浓度, 100 mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; pH=6

表 3-5 不同温度条件下反应动力学常数

温度(°C)	$C_{ultimate}(\text{mg/L})$	α	$k(\text{min}^{-1})$	r^2
20	22.1787	0.9978	0.272	0.9945
25	13.6125	0.9993	0.416	0.9953
30	1.8114	0.9998	0.511	0.9978
40	0.3538	1	0.723	0.9998

温度是影响反应速率的重要因素, 同时也可藉此研究反应机理。对于表面反应, 一般都涉及到以下几个步骤^[136]: (1) 溶液中的反应物分子扩散至金属颗粒表面; (2) 反应物分子吸附到金属表面; (3) 电子从金属传递到反应物分子发生表面化学反应; (4) 形成的中间产物和最终产物脱附; (5) 中间产物和最终产物从金属表面扩散至溶液。最慢的步骤需要最大的反应活化能, 因而决定着反应动力学。若反应由溶液中的扩散控制, 活化能通常小于 20 kJ/mol。较高的活化能则意味着化学反应过程是速率决定步骤。

通过考察温度的影响，由 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，如图 3-10 所示， $\ln k$ 与 $1/T$ 呈良好的线性关系。

根据 Arrhenius 公式

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (3-2)$$

可以求得在 20~40°C 范围内脱色反应过程的活化能 E_a 为 35.9 kJ/mol。活化能大于 20 kJ/mol，说明它们的脱色过程不是扩散控制而是化学反应为速率控制步骤。一般化学反应的所需的活化能在 60-250 kJ/mol 之间^[37]，本研究表明纳米铁对甲基橙染料的脱色反应需要相对较低的活化能。

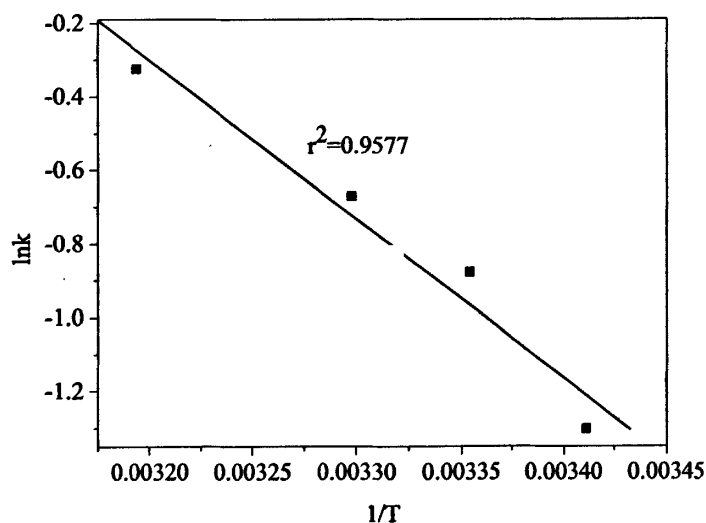


图 3-10 $\ln k$ 与 $1/T$ 线性关系

MO 初始浓度 100 mg/L; 纳米铁投加量 0.5 g/L; 初始 pH=6; t=30°C

3.2.5 共存物的影响

(1) Na_2SO_4 的影响

Na_2SO_4 存在条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线见图 3-11，拟合数值见表 3-6。

(2) CMC 的影响

CMC 存在条件下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线见图 3-12，拟合数值见表 3-7。

由拟合曲线和拟合数值可以看出，在 Na_2SO_4 和 CMC 存在条件下，纳米铁对 MO

的脱色反应仍然符合一级指数衰减动力学模型，且拟合曲线有较好的相关系数。还可以看出，二者的存在均造成脱色反应速率的减小。

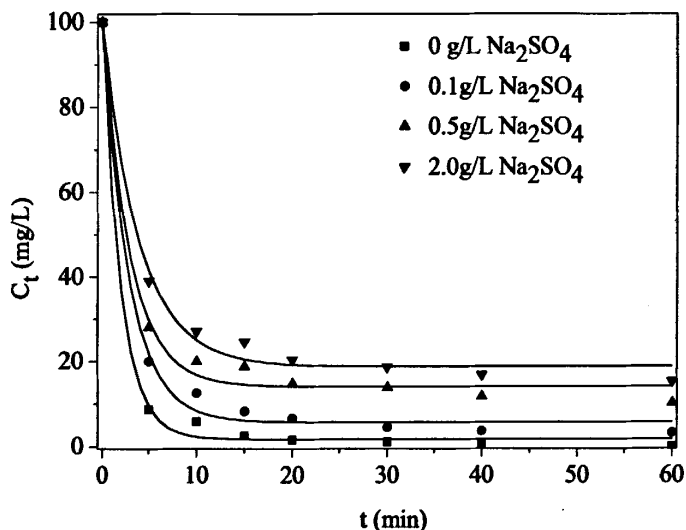


图 3-11 Na_2SO_4 存在下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线

MO初始浓度, 100 mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; 初始pH=6; $t=30^\circ\text{C}$

表 3-6 Na_2SO_4 存在条件下反应动力学常数

$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{g/L})$	$C_{\text{ultimate}}(\text{mg/L})$	α	$k(\text{min}^{-1})$	r^2
0	1.8114	0.9998	0.511	0.9978
0.1	5.7284	0.9984	0.354	0.9950
0.5	15	0.9972	0.339	0.9854
2.0	18.8482	0.9955	0.254	0.9922

表 3-7 CMC 存在条件下反应动力学常数

$C_{\text{CMC}}(\text{g/L})$	$C_{\text{ultimate}}(\text{mg/L})$	α	$k(\text{min}^{-1})$	r^2
0	1.8114	0.9998	0.511	0.9978
0.08	13.0717	0.9996	0.415	0.9976
0.16	18.8974	0.9990	0.342	0.9973

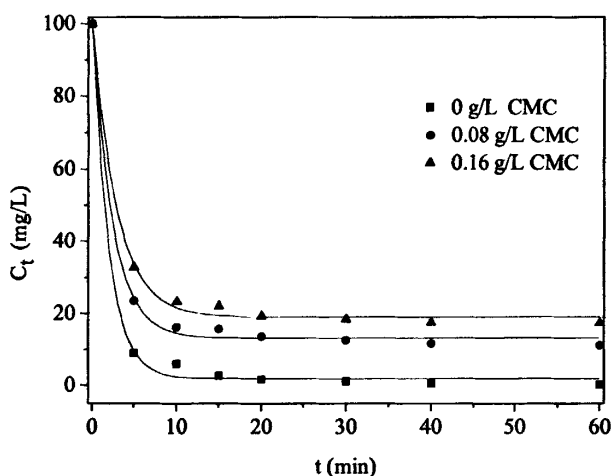


图 3-12 CMC 存在下脱色反应的一级指数衰减拟合曲线

MO初始浓度, 100 mg/L; 纳米铁投加量, 0.5 g/L; 初始pH=6; t=30°C

由上述曲线拟合结果可以看出, 采用一级指数衰减模型能够较好的描述纳米铁脱色反应动力学, 拟合结果相关性较好。由于各拟合曲线的 α 值基本接近于 1, 故动力学方程可以简化为:

$$C_t = C_{ultimate} + (C_0 - C_{ultimate}) \times \exp(-kt) \quad (3-3)$$

本研究在室温条件下的脱色反应情况与文献[116]中零价铁对 MO 的脱色效果比较如表 3-8 所示, 体现了该方法的优势。

表 3-8 本研究与普通零价铁的脱色效果比较

出处	文献 116	本研究
Fe ⁰ 类型	100 目铁粉	自制 NZVI
C ₀ (mg/L)	50	50
C _{NZVI} (g/L)	2	0.5
pH	6	6
温度	室温	室温
反应动力学规律	零级反应	一级指数衰减反应
速率常数(k)	0.16 mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹	0.50 min ⁻¹

3.3 本章小结

(1) 通过 UV-vis 光谱、FTIR 表征和 GC-MS 分析对脱色反应产物进行了鉴定, 推测脱色产物可能是 N,N-二甲基对苯二胺、N-甲基对苯二胺和对氨基苯磺酸钠, 与母体相比, 可生化性提高了, 为后续处理提供了方便。

(2) 根据实验所得数据, 对脱色反应的动力学规律进行了分析。结果表明脱色反应整体来说较快, 脱色反应遵循一级指数衰减反应动力学, 并推出了反应动力学方程及其简化方程。

(3) 根据动力学拟合曲线求出了不同影响因素下的反应速率常数。反应速率常数随着 MO 初始浓度和 pH 值的增大而减小, 随 NZVI 投加量的增大而增大; 温度升高有利于加快反应进程, 根据 Arrhenius 公式计算出 20~40°C 范围内脱色反应过程的活化能 E_a 为 35.9 kJ/mol。

(4) 无机盐 Na_2SO_4 和浆料 CMC 的存在都会使脱色反应速率常数的减小。

(5) 与 ZVI 处理技术相比, NZVI 处理染料废水具有用量少, 脱色迅速完全等优点。

第四章 树脂固载纳米铁对偶氮染料直接湖蓝 5B 的脱色性能研究

4.1 引言

纳米级零价铁(NZVI)由于能够快速有效地转化多种环境污染物成为研究和应用的重点。与传统的普通零价铁法相比, NZVI 技术在处理污染物时具有反应活性高, 反应速率快, 处理周期短、处理效率高, 产生的有毒副产物少, 以及可以直接注入到污染水体或者土壤中, 操作简便, 无需反应构筑物, 可灵活应用于地下水的原位和异位修复等诸多优点^[81]。但是对于 NZVI 颗粒来说, 由于颗粒活性高, 暴露在空气中容易氧化甚至打火自燃。此外, 由于存在量子效应, 表面效应, 颗粒极易通过范德华力和磁性吸引力而团聚。另外, 由于粒径小, 颗粒易流失, 不易回收。因此, NZVI 在实际应用中的研究还比较少, 为了克服上述缺点, 人们曾经将纳米铁固定于具有某些特性的载体上制成固载型纳米铁, 可以有效防止粒子团聚, 易于回收, 并提高纳米铁的活性。纳米铁的固载技术成为 NZVI 在实际应用中需要解决的一个重要问题。

关于 NZVI 的固载, 前人已在这方面做了大量研究。Kima 等人^[137]制备了阳离子交换膜(CEM)负载的 Fe^0 -CEM 材料, 对初始浓度为 36.2 mg/L 的三氯乙烯(TCE)进行处理, 2 h 即可完全脱氯, 材料经再还原后可循环使用。Darab 等人^[138]利用氧化锆(ZrO_2)晶体的特性, 合成了纳米 ZrO_2 负载的纳米铁材料, 对 pH 值高达 14 的核废液中放射性元素钨的高价含氧酸盐(TcO_4)进行处理, 24 h 后去除率可达 50%, 且处理后转化的废物能够得到较好的处置和利用。Xu 和 Bhattacharyya^[139, 140]通过热处理方法将丙烯酸原位聚合到聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜上, 然后通过离子交换使 Fe^{2+} 与膜上羧基结合, 经过硼氢化钠还原、钯化、洗涤等步骤制备了 PAA/PVDF 膜包覆的纳米 Fe/Pd 双金属材料, 用于二氯联苯的脱氯, 经过 4 次循环使用后, 仍能得到 90% 以上的脱氯率。Li 等^[141]在阳离子交换树脂表面经离子交换、硼氢化钾还原制备了树脂负载的纳米铁材料, 室温条件下对十溴联苯醚(BDE209)进行处理, 8 h 后 BDE 全部消失, 转化为其他产物。

本文以 FeSO_4 和 NaBH_4 水溶液为前驱溶剂, 以聚苯乙烯型阳离子交换树脂为载体, 制备了树脂固载的纳米铁, 以水溶性偶氮染料直接湖蓝 5B (DB15)为脱色研究对象, 试验了其活性, 并研究了脱色反应的动力学规律。

直接湖蓝 5B (其性质如表 4-1 所示)是典型的双偶氮染料之一, 主要用于棉、粘胶等

纤维织物的染色,还可用于纸浆、生物的染色以及电影胶片的着色,还可用于配制墨水,它是目前使用的主要蓝色染料品种之一,在粘胶织物中用量最大,作染色印花用。

表 4-1 直接湖蓝 5B 性质

名称	直接湖蓝 5B	分子式	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{16}S_4$
别名	直接蓝 B	分子量	992.83
英文名	Direct Sky Blue 5B	索引号	C.I. Direct Blue 15(24400)
结构式			

4.2 主要实验仪器和试剂

4.2.1 实验仪器

本章主要实验仪器见表 4-2。

表 4-2 实验仪器一览表

仪器名称	型号	生产厂家
酸度计	PHS-3C 型	杭州东星仪器设备厂
数控超声波清洗器	KQ 3200DB	昆山市超声仪器有限公司
电子天平	AR 2140	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
台式恒温振荡器	THZ-82 A 型	上海跃进医疗器材厂
恒温磁力搅拌器	85-2 型	江苏金坛医疗仪器厂
紫外可见分光光度计	T6 新世纪	北京普析通用仪器有限公司
光栅分光光度计	722 型	厦门分析仪器厂
原子吸收分光光度计	Z-5000	日本日立公司

4.2.2 实验试剂

本章主要实验试剂见表 4-3。

表 4-3 主要实验试剂

药品名称	分子式	规格	生产厂家
硼氢化钠	NaBH_4	分析纯	中国国药集团化学试剂有限公司
硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市化学试剂三厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津科密欧化学试剂开发中心
直接湖蓝	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$	分析纯	天津市化学试剂三厂
盐酸	HCl	分析纯	洛阳市化学试剂厂
阳离子交换树脂	聚苯乙烯型	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心

4.3 实验方法

4.3.1 树脂固载纳米铁的制备

按质量比 3:5 分别称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和新鲜树脂。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 ml 水中，树脂用 4-6 mol/L 盐酸活化一定时间后，用去离子水多次洗涤至中性附近，然后将树脂与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液混合于 250 ml 锥形瓶中，置于振荡器上以 200 转/min(rpm) 转速振荡，在树脂表面进行离子交换^[142]，示意图如下所示：

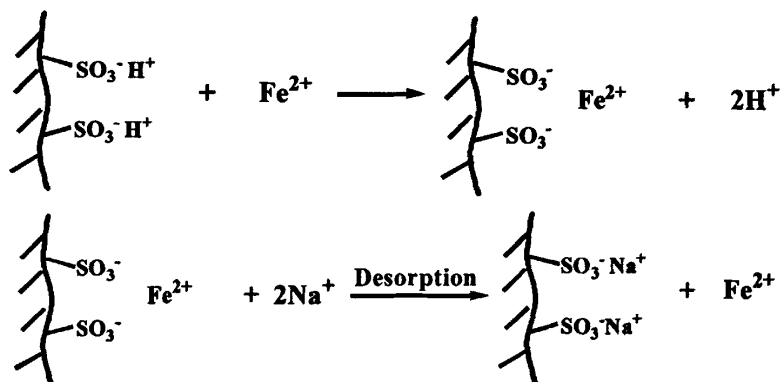
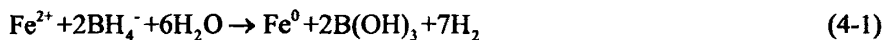


图 4-1 树脂表面离子交换示意图

离子交换 1 h 后，用去离子水洗去多余的 Fe^{2+} ，将树脂置于冰水浴中，然后在搅拌

下缓慢滴加一定体积的 2.5% 的 NaBH_4 碱性溶液，亚铁离子被 NaBH_4 还原：



反应完成后，继续搅拌 10 min，然后用大量水洗涤，得灰黑色的球状颗粒。

4.3.2 树脂固载纳米铁固载量的测定

新制备的固载纳米铁颗粒用 100 ml 1 mol/L 盐酸溶解后，将溶液与树脂分离，并稀释一定的倍数，通过原子吸收分光光度仪测定铁的含量。

原子吸收测定条件：空气-乙炔焰，火焰流速 2.0 L/min；滞留时间 5 s，测量时间 5s；燃烧器高度 7.5 mm；检测波长 248.3 nm；工作曲线范围 0-4 mg/L(相关系数 0.9999)。

最后测得本方法制备的树脂固载纳米铁的固载量为 51.2 mg Fe/g 树脂。

4.3.3 脱色实验

将 100 ml 一定浓度的 DB15 溶液，加入到含有新制的固载纳米铁(约 128 mg 铁)的 250 ml 锥形瓶中，置于恒温振荡器上，室温下进行反应，每隔一定的时间取上层清液，在染料最大吸收波长 596 nm 处测定其吸光度。DB15 工作曲线如图 4-2 所示，线性方程为 $A = 0.00439 + 0.0129C$ (mg/L)，相关系数 $R = 0.99994$ 。根据吸光度与浓度标准曲线计算出水样中 DB15 的浓度。

$$\text{脱色率}(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (4-2)$$

式中， C_0 ：DB15 溶液的初始浓度， C ：反应到一定时刻 DB15 的浓度。

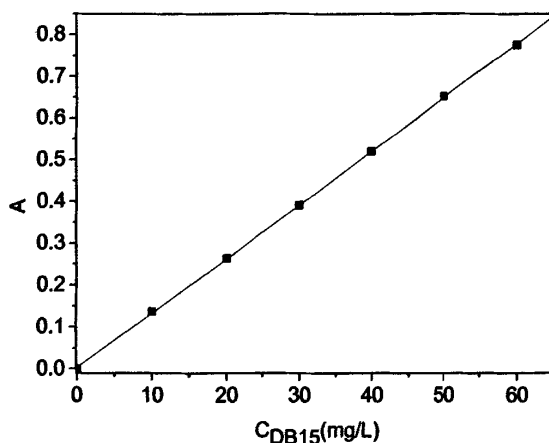


图 4-2 DB15 工作曲线

4.4 结果与讨论

4.4.1 树脂固载纳米铁对 DB15 的脱色反应历程

浓度为 50 mg/L 的 DB15 与固载纳米铁反应过程中, 每隔 2 min 取样测定, 其溶液通过紫外-可见光谱在 200-800 nm 范围内进行扫描, 结果如图 4-3 所示。在染料脱色反应之前, 有 3 个吸收峰, 它们分别是由染料结构中的偶氮键形成的共轭体系在可见光区引起的最大吸收峰 a (596 nm), 萘环结构和苯环结构分别在紫外光区形成的 b 峰(318 nm 左右)和 c 峰(208-232 nm)。随着反应的进行, 吸收峰强度逐渐降低, b 峰甚至有蓝移趋势, 这说明由偶氮键构成的共轭体系不断遭到破坏。

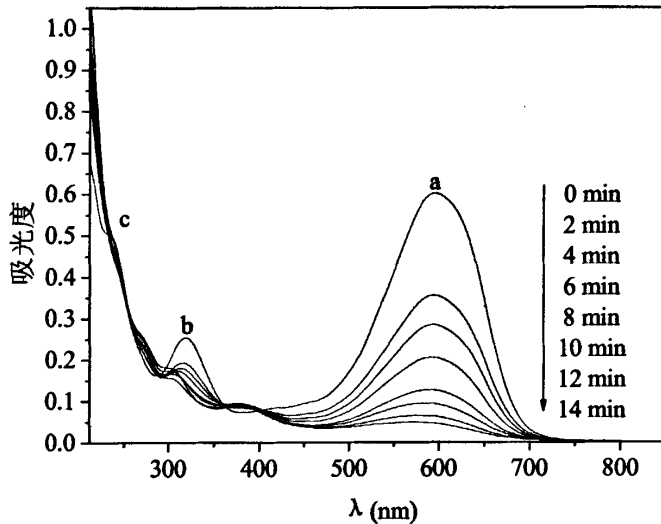


图 4-3 DB15 溶液脱色过程紫外-可见光谱图

DB15 初始浓度, 50mg/L; 初始 pH=7; 转速, 250 rpm

4.4.2 脱色反应动力学

纳米铁与水中染料的反应属于非均相反应, 而且铁一般都是过量的, 通常用染料浓度的变化来研究反应动力学, 根据纳米铁去除水中污染物反应的经验, 假设脱色反应也符合一级反应, 以时间 t 为横坐标, 以 $\ln(C/C_0)$ 为纵坐标, 将实验数据按照一级动力学进行拟合, 得到图 4-4。

由图 4-4 可知 $\ln(C/C_0)$ 与 t 呈现良好的线性相关性，固载纳米铁对 DB15 的脱色反应为表观一级反应。由图 4-4 中直线斜率可求得染料浓度为 50、100 和 150 mg/L 时的表观速率常数 k 分别为 0.132、0.128 和 0.102 min^{-1} 。表观速率常数随染料浓度的增大而减小，但差别不大，研究范围内，不同初始浓度的染料溶液与固载纳米铁反应，表现出相似的反应趋势。

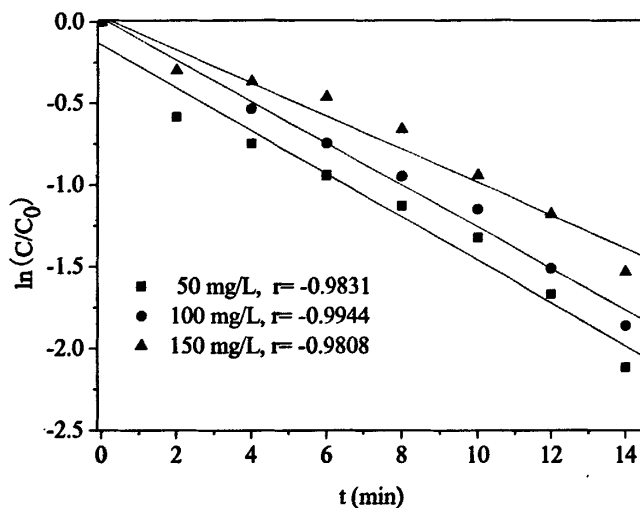


图 4-4 不同 DB15 初始浓度对脱色反应的影响

初始 pH=7; 转速, 250 rpm

4.4.3 溶液初始 pH 的影响

用零价铁作为还原剂降解有机污染物，包括金属铁的氧化溶解和污染物的吸附、还原等多个过程，而铁的腐蚀速率与溶液的 pH 值直接有关系，因此，pH 是影响反应的关键因素。染料废水一般初始 pH 范围较宽，实验考察了 pH=3-10 范围内不同 pH 条件下固载纳米铁对 DB15 的脱色效果。实验前，分别用稀 HCl 和 NaOH 溶液来调节染料反应液初始 pH 值。将实验数据按表观一级反应动力学方程进行拟合，结果如图 4-5 和表 4-4 所示。

可以看出，反应速率常数随着 pH 的降低而增大，中性条件附近即能得到较快的脱色速率，pH 为 6.5 时，反应进行 14 min 脱色率为 91.7%。在酸性条件下，有利于纳米铁与 H^+ 反应生成活性 H，因而脱色速率更快。但另一方面，酸度太低，铁的腐蚀现象

会越来越严重，过强的酸性条件会加剧树脂表面纳米铁的溶解和剥落，降低材料的使用寿命。因此，酸性条件下的脱色反应既要考虑脱色效率的高低，又要兼顾材料的使用寿命。

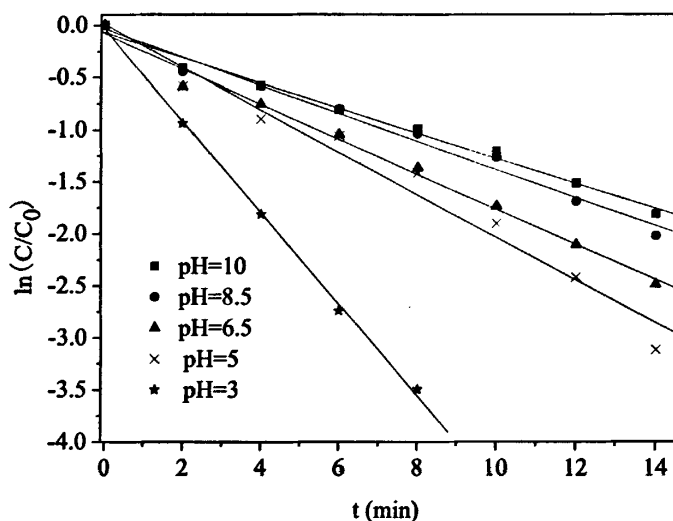


图 4-5 不同初始 pH 对脱色反应的影响

DB15 初始浓度, 50 mg/L; 转速, 250 rpm

表 4-4 不同初始 pH 条件下的脱色效果(反应时间: 14 min)

pH	速率常数 $k(\text{min}^{-1})$	相关系数 r	脱色率(%)
3	0.440	-0.9994	100
5	0.204	-0.9861	95.6
6.5	0.168	-0.9953	91.7
8.5	0.134	-0.9914	86.7
10	0.120	-0.9949	83.6

4.4.4 振荡器转速的影响

在 DB15 浓度为 50 mg/L, 中性条件下, 改变振荡器的转速, 得到的脱色反应速率曲线见图 4-6。不同转速条件下的降解过程均遵循表观一级反应动力学规律, 且反应速率常数随着转速的增大而大大提高, 150, 200, 250, 300 rpm 条件下的反应速率常数分别为 0.073, 0.084, 0.132, 0.230 min⁻¹, 研究发现, 转速增大为 300 rpm 时, 染料大约经过 12 min DB15 溶液即可完全脱色。这是因为, 振荡速度的提高会增加机械分散的强度, 利于染料分子向铁表面的活性位点的迁移, 同时可以减少生成物在粒子表面的沉积, 从而增加纳米铁与污染物接触的表面积和接触机会, 促进反应的进行。

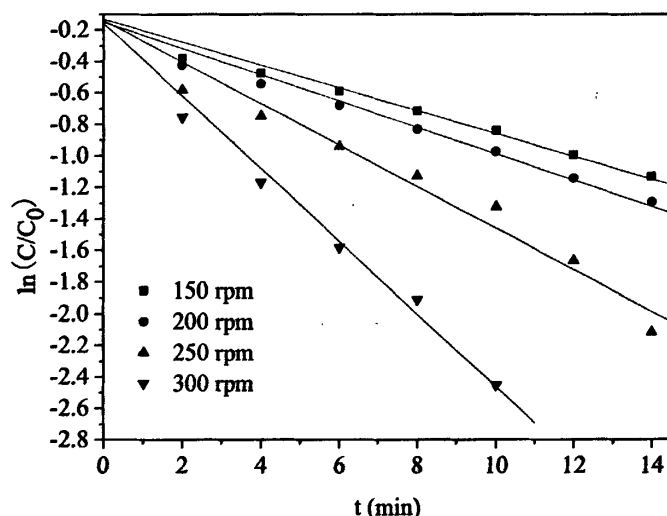


图 4-6 不同转速对脱色反应的影响

DB15 初始浓度, 50 mg/L; 初始 pH=7

对速率常数 k 求对数, 发现在实验条件下, $\ln k$ 与转速线性相关, 如图 4-7 所示。

4.4.5 脱色反应过程溶液中铁离子的监控

在中性条件下, 浓度为 50 mg/L 的 DB15 水溶液与固载纳米铁反应, 用原子吸收分光光度计监测反应过程中溶液里释放的铁, 见图 4-8。可见固载纳米铁在在反应过程中稳定性较好, 经过 14 分钟溶液中的总铁浓度仅为 0.1 mg/L, 原因可能是随着反应的进行, 反应过程中生成的铁离子大部分可以被树脂上的氢离子交换, 从而继续保留在树脂

上面，树脂起到了很好的载体作用^[143]。

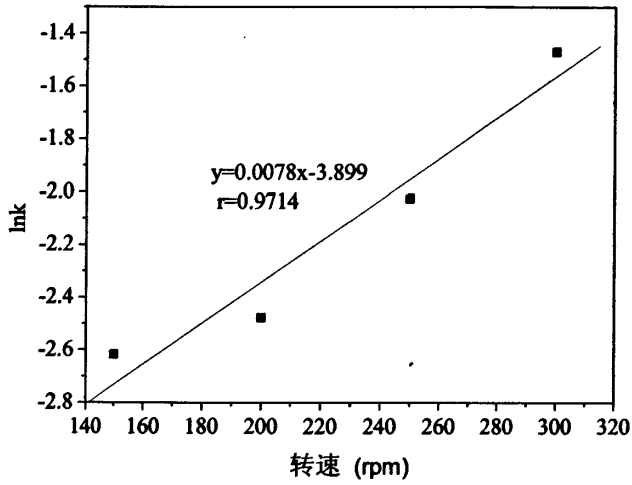


图 4-7 Lnk 与转速的线性关系

DB15 初始浓度, 50 mg/L; 初始 pH=7

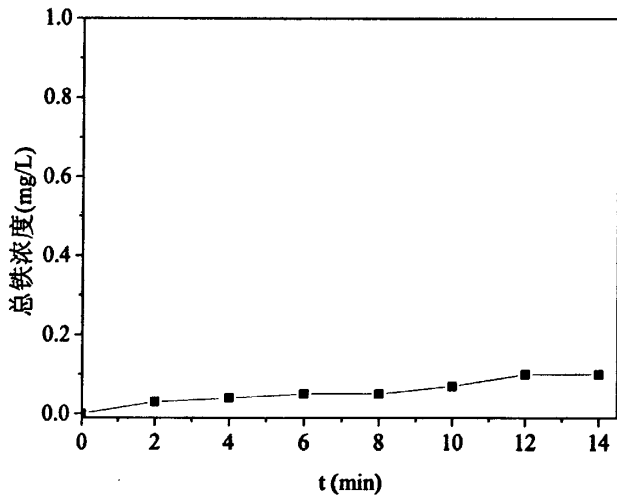


图 4-8 脱色反应过程中铁离子的释放

DB15 初始浓度, 50 mg/L; 初始 pH=7; 转速, 250 rpm

4.4.6 树脂固载铁的重复利用

脱色反应进行一次后,将反应后的溶液倾倒出去,再加入相同浓度相同体积的 DB15 溶液重复脱色实验,反复进行 6 次,结果如图 4-9 所示。第二次和第三次的脱色效果优于第一次,可能是反应过程中生成的 Fe^{2+} 等的催化作用,反应产生的 Fe^{2+} 本身具有还原性,可以作为电子供体,另一方面, Fe^{2+} 可以降低铁表面的电势,增大电导率,从而加速电子转移,增大脱色反应速率^[55]。到第四次脱色率仍能达到 75%,以后脱色率逐渐降低,铁的腐蚀产物转化成铁的氢氧化物($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等),覆盖在铁表面,纳米铁表面被钝化致使反应活性逐渐降低^[144, 145]。

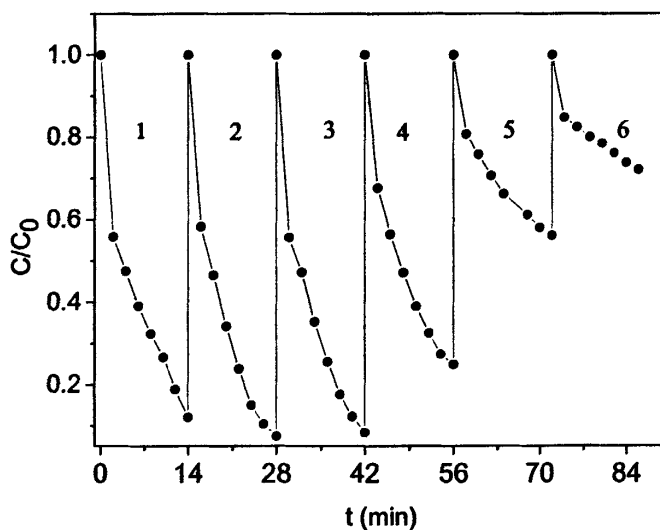


图 4-9 固载纳米铁的重复利用

DB15 初始浓度, 50 mg/L; 初始 pH=7; 转速, 250 rpm

4.5 本章小结

- (1) 以树脂为载体制备的固载纳米铁有效地解决了纳米铁在使用中的团聚问题,对偶氮染料 DB15 水溶液进行脱色,活性较高,反应速率快,脱色反应遵循准一级动力学。
- (2) DB15 脱色速率随着 pH 的降低和转速的增大而增大,但是 pH 值不宜过低。
- (3) 以树脂作为载体,与文献报道的一些固载技术相比,具有制备方法简单,不需要复杂的前处理过程等优势。脱色反应过程中铁离子可以通过离子交换而保留在树脂上,

溶液中释放的铁离子浓度较小，不会产生二次污染；另外，反应后，易于实现反应材料与水相的分离，材料可回收并多次重复利用。

第五章 结论与今后工作设想

5.1 结论

利用纳米铁粉进行环境修复和治理是一项很有发展前途的技术。纳米铁制备技术已经趋于成熟,作为一种新型的技术,它可以直接注入受污染的土壤、泥浆和地下水中,可以原位处理、有效转化各种不同种类的环境污染物。相对于传统的处理方法,如泵处理和反应栅栏来说,它成本较低,而且简便易行。

本论文中,进行了纳米铁及固载纳米铁的合成并用于偶氮染料模拟废水的脱色研究,这在国内外的相关报道不多见。对纳米铁预处理偶氮染料的影响因素及动力学规律进行了较系统地研究。主要结论如下:

(1) 采用自制的纳米铁可以使偶氮染料 MO 模拟废水迅速脱色,动力学研究表明脱色反应遵循一级指数衰减动力学模型。相对于普通铁粉而言,使用纳米级铁粉进行预处理,铁粉用量低,脱色速度更快,脱色效果更好。

(2) 通过 UV-vis 光谱、FTIR 表征和 GC-MS 分析对脱色反应产物进行了鉴定,推测脱色产物是 N,N-二甲基对苯二胺、N-甲基对苯二胺和对氨基苯磺酸钠,与母体相比,可生化性提高了,为后续处理提供了方便

(3) 染料溶液浓度越小,脱色反应速度越快,而对于同样浓度的染料溶液,纳米铁加入剂量提高,反应速率加快。初始 pH 较低有利于反应的迅速进行,但是在无 pH 调控的实验中,仍然能够达到较满意的脱色效果,因此,实际应用中基本无需调节染料废水 pH 值。

(4) 考察了染料废水中的代表性共存物无机盐和浆料对脱色效果的影响,发现 Na_2SO_4 和 CMC 对脱色反应均有一定程度的抑制作用。

(5) 以树脂为载体制备的固载纳米铁有效地解决了纳米铁在使用中的团聚问题和回收使用难题。固载铁对偶氮染料 DB15 水溶液进行脱色,活性较高,反应速率快,脱色反应遵循准一级动力学。以树脂作为载体,铁离子不易流失,材料易于回收并可多次重复利用。

5.2 今后工作设想

(1) 实验对MO的脱色产物及机理进行了初步探讨,但并未深入,论文对于纳米铁与染料分子DB15反应的规律性研究尚不完善,机理探讨还有待深入。下一步工作中应该结合现有的产物分析方法,明确反应的各种影响因素,进一步完善降解体系的动力学研究工作。还应购买标准物质,对全部产物进行定性定量分析,深入研究其对难降解染料还原脱色的过程和机理,运用多种实验手段得出脱色反应过程的相关动力学参数,为科学设计预处理工艺的运行参数提供理论依据,从而预测其近远期效果并指导工程的实际运行。

(2) 纳米铁预处理偶氮染料的研究目前还仅停留在实验室阶段。染料废水水质复杂,水质变化大,为了更好的为实际应用提供基础支持,应该在继续探讨反应影响因素的基础上进行多种共存物质影响的研究和实际染料废水脱色试验。

(3) 要在催化剂筛选方面做一些研究工作,同时研究催化机理及失活原因,同时对于固载纳米铁的制备方法、储存、重复使用以及如何延长纳米铁的使用寿命等问题,也有待于进一步研究。

(4) 组合工艺对实际废水处理技术研究。

金属铁还原能降低有机污染物的生物毒性,提高废水的生化性,但还原反应的产物还具有一定的毒性未能彻底被降解,不能直接排放入水体。经过金属铁还原处理的有机污染物更容易被化学或生物氧化,可以达到彻底降解的目的。因此采用铁还原作为预处理工艺,与化学或生物处理法耦合,成为废水处理研究和工程中的热点。在今后的研究工作中,要研究如何提高纳米铁粉的反应性,彻底降解染料分子,开展纳米零价铁预处理与活性污泥法组合工艺及厌氧—好氧组合工艺对实际染料废水处理的可行性研究,为技术的工程化应用奠定基础。

参考文献

- [1] 许益. 纺织染料的应用现状及趋势[J]. 纺织导报, 2008(4): 29-34.
- [2] Rajeshwar K, Osugi M E, Chanmanee W, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9(4): 171-192.
- [3] Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof.
- [4] Mahvi A H, Ghanbarian M, Nasser S, et al. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles[J]. *Desalination*, 2009, 239(1-3): 309-316.
- [5] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9): 1061-1085.
- [6] 郑冀鲁, 范娟, 阮复昌. 印染废水脱色技术与理论述评[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(5): 29-35.
- [7] Crini G, Badot P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(4): 399-447.
- [8] Mezohegyi G, Kolodkin A, Castro U I, et al. Effective anaerobic decolorization of azo dye Acid Orange 7 in continuous upflow packed-bed reactor using biological activated carbon system[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(21): 6788-6792.
- [9] He Y, Li G, Wang H, et al. Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321(2): 183-189.
- [10] Mo J H, Lee Y H, Kim J, et al. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(2): 429-434.
- [11] Qu S, Huang F, Yu S, et al. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 643-647.
- [12] Wang D W, Li F, Lu G Q, et al. Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon[J]. *Carbon*, 2008, 46(12): 1593-1599.
- [13] Yang N, Zhu S, Zhang D, et al. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(4-5): 645-647.
- [14] Sanghi R, Bhattacharya B, Singh V. Seed gum polysaccharides and their grafted co-polymers for the effective coagulation of textile dye solutions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(6): 495-502.
- [15] Shi B, Li G, Wang D, et al. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1-2): 567-574.

- [16] Szygula A, Guibal E, Ruiz M, et al. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 330(2-3): 219-226.
- [17] Gao B Y, Wang Y, Yue Q Y, et al. The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 544-550.
- [18] Zhang F, Yediler A, Liang X. Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(4): 712-717.
- [19] Sun J H, Sun S P, Sun J Y, et al. Degradation of azo dye Acid Black 1 using low concentration iron of fenton process facilitated by ultrasonic irradiation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(6): 761-766.
- [20] Wang S. A Comparative study of fenton and fenton-like reaction kinetics in decolourization of wastewater[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(3): 714-720.
- [21] Sun J, Qiao L, Sun S, et al. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1-2): 312-319.
- [22] Wojnárovits L, Takács E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, 77(3): 225-244.
- [23] Xia F, Ou E, Wang L, et al. Photocatalytic degradation of dyes over cobalt doped mesoporous SBA-15 under sunlight[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(1): 76-81.
- [24] Arslan-alaton I, Tureli G, Olmez-hanci T. Treatment of azo dye production wastewaters using photo-fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 202(2-3): 142-153.
- [25] Peng Y, Fu D, Liu R, et al. NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(5): 990-997.
- [26] Söğüt O Ö, Akgün M. Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43(1): 106-111.
- [27] Zhou M, He J. Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation--A comparative study[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 1902-1910.
- [28] Mutambanengwe C C Z, Togo C A, Whiteley C G. Decolorization and degradation of textile dyes with biosulfidogenic hydrogenases[J]. *Biotechnology Progress*, 2007, 23(5): 1095-1100.
- [29] Isik M, Sponza D T. Biological treatment of acid dyeing wastewater using a sequential anaerobic/aerobic reactor system[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 38(7): 887-892.
- [30] Isik M, Sponza D T. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 60(1): 64-72.
- [31] Zhao M, Zhang B, Lu L, et al. Purification and characterization of laccase from the white rot fungus *cerrena unicolor* and its use in dye decolorization[J]. *Journal of Biotechnology*, 2008, 136(S1):

- 327-327.
- [32] Gao D, Zeng Y, Wen X, et al. Competition strategies for the incubation of white rot fungi under non-sterile conditions[J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(9): 937-944.
- [33] Khalaf M A. Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *aspergillus niger* and *Spirogyra* sp.[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6631-6634.
- [34] Mao J, Won S W, Vijayaraghavan K, et al. Surface modification of *corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1463-1466.
- [35] Won S W, Yun H J, Yun Y S. Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(1): 83-89.
- [36] Dutta K, Mukhopadhyay S, Bhattacharjee S, et al. Chemical oxidation of methylene blue using a fenton-like reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 84(1): 57-71.
- [37] Chen J, Zhu L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126(3-4): 463-470.
- [38] Ozer R R, Ferry J L. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(15): 3242-3246.
- [39] Bokare A D, Chikate R C, Rode C V, et al. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79(3): 270-278.
- [40] Horikoshi S, Saitou A, Hidaka H, et al. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. V. Thermal and nonthermal effects of microwave radiation on the photocatalyst and on the photodegradation of Rhodamine-B under UV/Vis radiation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(24): 5813-5822.
- [41] Liu H, Li G, Qu J, et al. Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by Fe⁰/granular activated carbon system in the presence of ultrasound[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 180-186.
- [42] 黄玉. 偶氮染料废水的处理方法及研究进展[J]. *宜宾学院学报*, 2007, 7(6): 54-57.
- [43] 陈郁, 全夔. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. *环境科学研究*, 2000, 13(5): 24-26.
- [44] Gillham R W, O' Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*, 1994, 32(6): 958-967.
- [45] Laine D F, Cheng I F. The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review[J]. *Microchemical Journal*, 2007, 85(2): 183-193.
- [46] Chang M, Shu H, Yu H, et al. Reductive decolourization and total organic carbon reduction of the diazo dye CI Acid Black 24 by zero-valent iron powder[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81: 1259-1266.
- [47] Lee J, Kim J, Choi W. Oxidation on zerovalent iron promoted by polyoxometalate as an electron shuttle[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3335-3340.

- [48] Saxe J P, Lubenow B L, Chiu P C, et al. Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: I, evaluation of system performance[J]. *Water Environment Research*, 2006, 78(1): 19-25.
- [49] Perey J R, Chiu P C, Huang C, et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes[J]. *Water Environment Research*, 2002, 74(3): 221-225.
- [50] Gomathi D L, Girish K S, Mohan R K, et al. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 459-467.
- [51] Epolito W J, Yang H, Bottomley L A, et al. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 594-600.
- [52] Shen Z, Shen J. The use of ultrasound to enhance the degradation of the Basic Green by cast iron[J]. *Ultrasonics*, 2006, 44(S1): 353-356.
- [53] Chang M C, Shu H Y, Yu H H. An integrated technique using zero-valent iron and UV/H₂O₂ sequential process for complete decolorization and mineralization of C.I. Acid Black 24 wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(3): 574-581.
- [54] Zhang H, Duan L, Zhang Y, et al. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron[J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(1): 39-43.
- [55] Mielczarski J A, Atenas G M, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(4): 289-303.
- [56] 谢黎, 程慧琳. 零价铁处理模拟染料废水的实验研究[J]. *工业安全与环保*, 2008, 34(5): 27-29.
- [57] Ma L M, Ding Z G, Gao T Y, et al. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1207-1212.
- [58] Saxe J P, Lubenow B L, Chiu P C, et al. Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: II, effects of physical-chemical parameters[J]. *Water Environment Research*, 2006, 78(1): 26-30.
- [59] 张晖, 王正琪, 吴峰. 零价铁对活性黑K-BR脱色动力学[J]. *化工学报*, 2004, 55(2): 313-316.
- [60] 裴婕, 周广运. 零价铁还原降解活性艳红X-3B的动力学研究[J]. *大连大学学报*, 2003, 24(2): 49-51.
- [61] 吴德光. 铁屑还原法处理染料废水的实验研究[J]. *化工时刊*, 2006, 20(9): 55-57.
- [62] 郝瑞霞, 程水源. 铁屑过滤+H₂O₂ 预处理难降解染料废水的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(4): 15-1749.
- [63] 汤心虎, 黄丽莎, 莫测辉, 等. 超声波协同零价铁降解活性艳红X-3B[J]. *环境科学*, 2006, 27(6): 1123-1126.
- [64] Ma L, Zhang W. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(15): 5384-5389.
- [65] 黄理辉, 马鲁铭, 张波, 等. Fe-Cu法预处理印染废水技术研究[J]. *工业水处理*, 2006,

- 26(4):56-58,90
- [66] 储金宇, 光建新. 铁屑还原法降解高浓度印染废水[J]. 印染, 2007, 33(4): 26-28.
- [67] 赵晖, 孙杰, 曾庆福. 铁炭微电解—微波激发无极紫外光处理活性红195染料模拟废水[J]. 化工环保, 2008, 28(2): 98-101.
- [68] 张亚平, 蔡慧农, 韦朝海, 等. 超声强化 Fe^0 去除阳离子红GTL的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1297-1301.
- [69] 李海燕, 曾庆福. 铁屑还原及微波铁屑诱导氧化降解偶氮染料历程的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(3): 294-298.
- [70] 王方园, 季敬福. 铁还原和H/O工艺处理染料化工生产废水[J]. 工业水处理, 2007, 27(11): 76-78.
- [71] 童玲, 毕学军, 唐国斌. 废铁屑在染料生产废水处理中的应用试验研究[J]. 再生资源研究, 2005: 28-32.
- [72] Zhu B W, Lim T T, Feng J. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe^0 particles supported on chitosan and silica[J]. Chemosphere, 2006, 65(7): 1137-1145.
- [73] Bransfield S J, Cwiertny D M, Livi K, et al. Influence of transition metal additives and temperature on the rate of organohalide reduction by granular iron: implications for reaction mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76(3-4): 348-356.
- [74] 刘转年, 金奇庭, 周安宁. 纳米技术处理废水[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(10): 75-78.
- [75] 倪新元, 姚兰芳, 沈军, 等. 纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 9.
- [76] Nurmi J T, Tratnyek P G, Sarathy V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics[J]. Environmental Science Technology, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [77] Li L, Fan M, Brown R C, et al. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36: 405-431.
- [78] Martin J E, Herzing A A, Yan W, et al. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles[J]. Langmuir, 2008, 24(8): 4329-4334.
- [79] Li X, Elliott D W, Zhang W. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2006, 31(4): 111-122.
- [80] 白少元, 王明玉. 零价纳米铁在水污染修复中的研究现状及讨论[J]. 净水技术, 2008, 27(1): 35-40.
- [81] 陈芳艳, 陆敏, 唐玉斌. 纳米铁在水污染控制中的应用研究进展[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(2): 18-20.
- [82] 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(1): 93-99.

- [83] 高树梅, 王晓栋, 王宇, 等. 纳米铁颗粒降解氯代有机污染物的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 100-102.
- [84] 裴婕, 刘毅慧, 陈景文, 等. 纳米级 Fe^0 与普通 Fe^0 还原降解偶氮染料的比较[J]. 环境化学, 2004, 23(2): 229-230.
- [85] 唐玉斌, 吕锡武, 陈芳艳. 纳米铁降解水中偶氮染料酸性红B的动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(10): 19-21.
- [86] 任海萍, 吴柳明, 赵寿春. 纳米零价铁对酸性品红的脱除行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(2): 307-310.
- [87] 樊静, 梁峰, 邵小静, 等. 超声波协同纳米铁对偶氮染料橙黄G的脱色研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1312-1316.
- [88] Shu H Y, Chang M C, Yu H H, et al. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(1): 89-97.
- [89] Shu H Y, Chang M C, Chang C C. Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with UV/ H_2O_2 process for purification of azo dye Acid Black 24 solution[J]. Journal of Hazardous Materials, In Press, Corrected Proof.
- [90] Bokare A D, Chikate R C, Rode C V, et al. Effect of surface chemistry of Fe-Ni nanoparticles on mechanistic pathways of azo dye degradation[J]. Environmental Science Technology, 2007, 41(21): 7437-7443.
- [91] Phenrat T, Saleh N, Sirk K, et al. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(1): 284-290.
- [92] Tiehm A, Kra S, Koltypin Y, et al. Chloroethene dehalogenation with ultrasonically produced air-stable nano iron[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2009, 16(5): 617-621.
- [93] Sohn K, Kang S W, Ahn S, et al. Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(17): 5514-5519.
- [94] Wu L, Ritchie S M. Removal of trichloroethylene from water by cellulose acetate supported bimetallic Ni/Fe nanoparticles[J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 285-292.
- [95] Lien H L, Zhang W. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 191(1-2): 97-105.
- [96] Wang X, Chen C, Liu H, et al. Characterization and evaluation of catalytic dechlorination activity of Pd/Fe bimetallic nanoparticles[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(22): 8645-8651.
- [97] Wang X, Chen C, Chang Y, et al. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 815-823.
- [98] Kim J H, Tratnyek P G, Chang Y S. Rapid dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by bimetallic and nanosized zerovalent Iron[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(11): 4106-4112.

- [99] Phenrat T, Saleh N, Sirk K, et al. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10: 795-814.
- [100] Tiraferri A, Chen K L, Sethi R, et al. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324(1-2): 71-79.
- [101] 高树梅, 王晓栋, 秦良, 等. 改进液相还原法制备纳米零价铁颗粒[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2007, 43(4): 358-364.
- [102] Sun Y P, Li X Q, Zhang W X, et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 308(1-3): 60-66.
- [103] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field Demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(5): 1309-1318.
- [104] 张环, 金朝晖, 李铁龙. 乙醇/水体系负载型纳米Cu/Fe二元合金的合成、改性及其还原三氯乙烯的性能[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(12): 2234-2238.
- [105] Üzümlü Ç, Shahwan T, Eroğlu A E, et al. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43(2): 172-181.
- [106] 李智灵, 杨琦, 尚海涛, 等. 负载型纳米Pd/Fe 对氯代烃脱氯机理研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(4): 978-984.
- [107] Schrick B, Hydutsky B W, Blough J L, et al. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(11): 2187-2193.
- [108] Huang Q, Shi X, Pinto R A, et al. Tunable synthesis and immobilization of zero-valent iron nanoparticles for environmental applications[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(23): 8884-8889.
- [109] Zhan J, Zheng T, Piringner G, et al. Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/Silica composites for in situ remediation of trichloroethylene[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(23): 8871-8876.
- [110] Choi H, Al-Abed S R, Agarwal S, et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3649-3655.
- [111] Choi H, Agarwal S, Al-Abed S R. Adsorption and simultaneous dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: mechanistic aspects and reactive capping barrier concept[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(2): 488-493.
- [112] Lubick N. Cap and degrade: a reactive nanomaterial barrier also serves as a cleanup tool[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(2): 235-235.
- [113] Anandan S. Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of

- methyl orange in the presence of electron acceptors[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(2): 535-541.
- [114] Ökte A N, Yilmaz Ö. Characteristics of lanthanum loaded TiO₂-ZSM-5 photocatalysts: decolorization and degradation processes of methyl orange[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354(1-2): 132-142.
- [115] Liu B, Wen L, Zhao X. Efficient degradation of aqueous methyl orange over TiO₂ and CdS electrodes using photoelectrocatalysis under UV and visible light irradiation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(2-3): 120-123.
- [116] Hou M, Li F, Liu X, et al. The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1-2): 305-314.
- [117] Kanel S R, Manning B, Charlet L, et al. Removal of Arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(5): 1291-1298.
- [118] Sun Y P, Li X, Cao J, et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 120(1-3): 47-56.
- [119] Liu Y, Choi H, Dionysiou D, et al. Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(21): 5315-5322.
- [120] Reardon E J, Fagan R, Vogan J L, et al. Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42(7): 2420-2425.
- [121] Yang G C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways[J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 884-894.
- [122] Zhang T C, Huang Y H. Effects of surface-bound Fe²⁺ on nitrate reduction and transformation of iron oxide(s) in zero-valent iron systems at near-neutral pH[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(5): 527-536.
- [123] Huang Y H, Zhang T C. Enhancement of nitrate reduction in Fe⁰-packed columns by selected cations[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(4): 603-611.
- [124] Jovanovic G N, Znidarsic P P, Sakrithichai P, et al. Dechlorination of p-chlorophenol in a microreactor with bimetallic Pd/Fe catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(14): 5099-5106.
- [125] Liou Y H, Lo S L, Lin C J, et al. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1-3): 102-110.
- [126] 李疆川, 江松森, 赵军. 元明粉在弱酸性染料上染丝光羊毛中的作用[J]. *染整技术*, 2004, 26(6): 15-17.
- [127] Dong Y, Chen J, Li C, et al. Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe(III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 73(2): 261-268.
- [128] He F, Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(17): 6216-6221.

- [129] Galindo C, Jacques P, Kalt A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 130(1): 35-47.
- [130] Bandara J, Mielczarski J A, Kiwi J. 1. Molecular mechanism of surface recognition. azo dyes degradation on Fe, Ti, and Al oxides through metal sulfonate complexes[J]. *Langmuir*, 1999, 15(22): 7670-7679.
- [131] Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles[J]. *Water Research*, 2007, 41(15): 3497-3505.
- [132] Song H, Carraway E R. Reduction of Chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(16): 6237-6245.
- [133] Wang W, Jin Z, Li T, et al. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8): 1396-1404.
- [134] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(12): 2564-2569.
- [135] Venkatapathy R, Bessingpas D G, Canonica S, et al. Kinetics models for trichloroethylene transformation by zero-valent iron[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37(2): 139-159.
- [136] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(12): 2045-2053.
- [137] Kim H, Hong H J, Lee Y J, et al. Degradation of trichloroethylene by zero-valent iron immobilized in cationic exchange membrane[J]. *Desalination*, 2008, 223(1-3): 212-220.
- [138] Darab J G, Amonette A B, Burke D S, et al. Removal of pertechnetate from simulated nuclear waste streams using supported zerovalent iron[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(23): 5703-5713.
- [139] Xu J, Bhattacharyya D. Fe/Pd nanoparticle immobilization in microfiltration membrane pores: synthesis, characterization, and application in the dechlorination of polychlorinated biphenyls[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(8): 2348-2359.
- [140] Xu J, Bhattacharyya D. Modeling of Fe/Pd nanoparticle-based functionalized membrane reactor for PCB dechlorination at room temperature[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(25): 9133-9144.
- [141] Li A, Tai C, Zhao Z, et al. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(19): 6841-6846.
- [142] Cumbal L, Greenleaf J, Leun D, et al. Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2003, 54(1-3): 167-180.
- [143] Lin C J, Lo S L, Liou Y H. Degradation of aqueous carbon tetrachloride by nanoscale zerovalent copper on a cation resin[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(9): 1299-1307.
- [144] Cheng R, Wang J, Zhang W. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰

and nanosized Fe⁰[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 334-339.

- [145] Joo S H, Feitz A J, Sedlak D L, et al. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(5): 1263-1268.

致 谢

致 谢

本论文是在导师樊静教授的悉心指导下完成的。三年来，樊老师对我的学习和研究工作要求非常严格，并给予了精心的指导，使我受益匪浅。她渊博的专业知识，严谨的治学态度，精益求精的工作作风对我影响深远。她丰富的学养、求实的态度，勤奋的精神，都成为我不断前行的动力和标杆。樊老师三年的教诲不仅使我树立了远大的学术目标、掌握了基本的研究方法，还使我明白了许多待人接物与为人处世的道理。在此，谨向樊老师表示崇高的敬意和衷心的感谢！

在论文发表过程中得到了王键吉教授的热情帮助，王老师严谨细致、一丝不苟的作风一直是我工作、学习中的榜样；他循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪。

在专业课的学习和论文完成的过程中，我还得到了环境教研室诸多老师热情的支持和帮助，同时也得到了仪器室、药品室、资料室的各位老师和同实验室兄弟姐妹们的大力支持和帮助，使我的论文能够顺利完成。在此，向所有帮助我的老师和同学表示诚挚的谢意！

衷心感谢我的家人对我的理解、鼓励和支持，这是我前进道路上强大的精神支柱，是我奋斗在人生路上的最大的动力。

郭延辉

二〇〇九年五月

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] Jing Fan, Yanhui Guo, Jianji Wang, Maohong Fan. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *J.Hazard.Mater.*, 2009, 166(2-3): 904-910.
- [2] 郭延辉, 樊静, 王建玲, 梁峰, 谢志广. 固载纳米铁对偶氮染料直接湖蓝 5B 的脱色性能研究. *环境工程学报*, 已录用.
- [3] 郭延辉, 樊静. 固载纳米铁对偶氮染料直接湖蓝 5B 的脱色性能研究. 第五届全国环境化学学术大会论文集. 大连, 2009: 131.
- [4] Huiqin Guo, Jing Fan, Yanhui Guo. A fluorimetric method for the determination of trace pentachlorophenol, based on its inhibitory effect on the redox reaction between the improved Fenton reagent and rhodamine B. *Luminescence* 2007, 22: 407-414.
- [5] Liang Feng, Guo Yanhui, Zhu Jun, Zhou Su, Shao Xiaojing, Fan Jing. Study on the reductive transformation of nitrite by nanoscale zero-valent iron particles synergized with ultrasonic technology. Wang Xiaochang, Chen Rong. *Advances in Chemical Technologies for Water and Wastewater Treatment*. 西安, 2008: 695-700.
- [6] Liang Feng, Fan Jing, Guo Yanhui, Maohong Fan. Reduction of nitrite by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(22), 8550-8554.
- [7] 樊静, 梁峰, 邵小静, 郭延辉. 超声波协同纳米铁对偶氮染料橙黄 G 的脱色研究. *环境工程学报*, 2008, 2(10): 1312-1316.
- [8] 樊静, 张涛, 郭会琴, 郭延辉. 环境样品中痕量甲醛的催化荧光动力学分析. *分析实验室*, 已录用.