

• 科技信息综述 •

纳米铁及其改性材料在水处理中的应用

高燕飞 高乃云

(同济大学环境科学与工程学院, 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 介绍了近年来纳米铁在水处理中的应用成果及现状。纳米铁可有效地去除水中重金属、无机阴离子、放射性物质及氯代有机污染物等, 污染物去除效果与污染物初始浓度、纳米铁投加量、pH、反应时间等因素有关。纳米铁由于其强还原性, 不稳定, 在实际应用中受到限制, 有必要研制纳米铁改性材料。结合国内外的研究进展, 分析了纳米铁改性材料对污染物的去除效果和机理, 对纳米铁及其改性材料在水处理领域的应用进行了展望。

关键词 纳米铁 改性材料 还原反应 水处理

Application of nanoscale iron and its modified materials on water treatment

Gao Yanfei, Gao Naiyun

(College of Environmental Science and Engineering, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The current research achievements and status of applying nanoscale iron on water treatment are reviewed. Nanoscale iron can remove heavy metals, inorganic anions, nuclear pollutants and chlorinated organic pollutants effectively from water, and the removal efficiency is affected by initial concentration of pollutant, nanoscale iron dosage, pH, reaction time and other factors. Due to the strong reduction ability and instability of nanoscale iron, its practical application has been limited, and it is necessary to develop modified materials. Based on the domestic and international research development, this paper analyzed the remove efficient and mechanisms of nanoscale iron modified materials and discussed the prospect of the its application in water treatment industry.

Keywords: Nanoscale iron; Modified materials; Reduction; Water treatment

纳米铁是指粒径在 1~100 nm 范围内的零价铁颗粒。它具有以下特点: ①比表面积大。据测算, 纳米铁比表面积为 $33.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 而普通铁粉仅为 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[1]。②零价铁本身具有还原性, 而由于纳米材料的表面效应, 其活性中心随表面积的增大而增多, 因此纳米铁表现出更强的还原性。向地下水中投加纳米铁, 氧化还原电位(ORP)随即降至 $-100 \sim -400 \text{ mV}$,

说明地下水中已经为还原环境^[2]。

纳米铁最早用于地下水原位修复^[3,4], 目前在氯代有机物还原脱氯、有机染料/农药处理、重金属离子和放射性物质还原处理中均有应用。纳米铁的制备技术近年来也取得了显著进展, 比较成熟的方法有蒸发冷凝法、机械球磨法、化学沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、冷冻干燥法、微波辐照法等^[5]。在此基础上进一步研制出的纳米铁改性材料, 在水处理中取得了很好的效果, 有望推广到实际应用中。

1 纳米铁在水处理中的应用

1.1 有机物

已有研究证明纳米铁对很多有机物具有良好的

国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002, 2008ZX07421-004); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A412); 住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)。

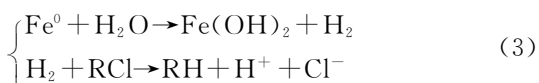
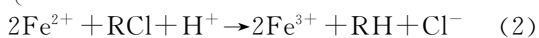
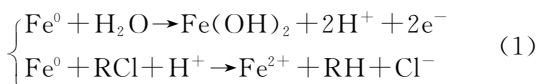
去除能力,尤其是氯代、溴代有机物,如氯代甲烷、三卤甲烷、氯代乙烯、氯代芳香烃、多氯联苯、五氯酚、双酚 A 等。也可用于某些杀虫剂、有机染料、消毒副产物等的去除。

1.1.1 氯代有机物

纳米铁最早用于氯代脂肪烃的脱氯。用纳米铁去除三氯乙烯(TCE),在初始浓度 20 mg/L,纳米铁投加量 2 g/100 mL,环境温度(22±1)℃的条件下,TCE 经 1.7 h 即可还原至检测限以下,而用普通铁粉还原 TCE 则需 3 h^[1]。纳米铁的反应速率常数 K_{SA} 三倍于普通铁粉,为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。产物为简单的烃类,包括乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁烯、丁烷和戊烷,并无氯化物生成。

纳米铁对氯代芳香烃也有很好的去除效果。初始浓度为 50 mg/L 的氯硝基苯(p-CNB),在纳米铁投加量为 1 g/L、pH=2 的条件下,120 min 内几乎全部降解为对氯苯胺,降解率达 98.8%^[6]。研究发现,初始 pH 越低,降解效率越好;p-CNB 的初始浓度越高,其效率越低。

关于纳米铁的脱氯机理,最早认为由于体系中存在 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 H_2 ,因此发生了以下三种还原反应^[7]:一是氯代有机物在纳米铁表面直接得到电子,式(1);二是纳米铁腐蚀产物 Fe^{2+} 起还原作用,式(2);三是纳米铁腐蚀产物 H_2 起还原作用,式(3)。但 Deng 等^[8]通过加入能与 Fe^{2+} 形成络合物的试剂,证明 Fe^{2+} 参与还原反应的数量很有限;而李铁龙^[9]认为反应式(3)中 RCl 的氧化性低于 H^+ ,不能发生。近年来,纳米铁的脱氯机理又有了更深入研究:氯代有机物先被纳米铁吸附,形成络合物,削弱了 C—Cl 键,再由纳米铁与腐蚀产物 H_2 形成的络合物实现最后的脱氯^[9]。



就芳香族而言,其氯代有机物比脂肪族氯代有机物更难脱氯;同种类的多氯代有机物的脱氯效率和速率随取代氯数量的增加而提高;对多氯代芳香族有机物而言,脱氯的顺序是对位、间位,最后是

邻位^[10]。

1.1.2 溴代有机物

纳米铁对溴代有机物同样具有良好的还原效果。用 0.5 g 纳米铁处理 25 mL 浓度为 70 mg/L 的十溴二苯醚(DBDE),40 min 内 90% 的 DBDE 可被还原,处理效率相当于 24 倍重量的微米级铁粉 40 d 的降解效果^[11]。纳米铁在酸碱条件下均有脱溴效果,但其机制不同,酸性条件下效果更好;脱除邻位和间位的溴较为容易,而对位的溴最不易被还原。

可以发现,纳米铁脱溴和脱氯的机理基本一致。无论是氯代脂肪烃还是氯代芳香烃,都是通过还原反应,逐步脱出溴(氯)原子,最后变为脱溴(氯)的有机物;而对于芳香烃,又与取代基的位置和数量有关。

1.1.3 其他有机物

纳米铁不仅可用于有机物脱氯,也可用于降解其他有机物。用 4 g/L 纳米铁去除 40 mg/L 甲草胺^[12],反应迅速而完全,降解产物为脱氯甲草胺,反应速率常数为 $38.5 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,远高于微米级铁粉的 $3.8 \sim 7.7 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 。处理三硝基甲苯(TNT)效果同样理想,初始浓度 80 mg/L 的 TNT,在纳米铁投加量 5 g/L、pH=4、温度 40 ℃的条件下,3 h 的降解率达 99%^[13]。用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)和 UV 对反应后的纳米铁表征,TNT 被纳米铁吸附在表面;经 X 射线衍射仪(XRD)和 FTIR 表征,在降解 TNT 的过程中,纳米铁表面的 Fe^0 和吸附的 $-\text{NO}_2$ 均减少,而出现 $-\text{NH}_2$,说明 TNT 已被纳米铁还原。

含氮染料是环境中一类难处理的有机物。Fan^[14]在处理这类有机物(甲基橙)时,使用 0.5 g/L 纳米铁,收到了良好的效果,初始浓度为 100 mg/L 的甲基橙在 10 min 内即降解 85% 以上,产物为磺胺酸、二甲氨基偶氮苯和 N-甲基对苯二胺。处理偶氮类染料废水(OrangeG 和 Orange2),也能达到脱色的效果^[15]。反应过程受污染物初始浓度、溶液 pH、纳米铁投加量和温度影响,脱色率随前两者的增加而下降,随后两者的增加而上升。无机盐(Na_2SO_4)对纳米铁脱色反应存在干扰。

1.2 无机物

1.2.1 重金属离子

重金属具有“三致”性,不能被生物降解反而会

在生物体内富集,已成为水体优先控制污染物。铁的化学性质活泼,能还原多种重金属(如 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{6+} 、 Co^{2+})。用纳米铁还原重金属反应时间短、去除效率高,受到人们的广泛关注。

Xi^[16]等对纳米铁去除 Pb^{2+} 的反应速率进行了测定,试验在 $\text{pH}=4.0$, Pb^{2+} 的初始浓度为 500 mg/L 的条件下进行,结果表明,与 0.2 g/L 纳米铁反应 15 min , Pb^{2+} 的去除率高达 99.9% 。纳米铁去除 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的效果也很好,在 $\text{pH}=5.0$ 时, 5 h 内即可去除 99% 以上,降解过程符合伪一级反应动力学方程^[17]。

纳米铁与重金属的反应与 pH 、纳米铁投加量和重金属初始浓度有关。重金属离子(Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+})的去除速率和效率随起始 pH 的降低而增大,并随纳米铁投加量的增加而增大^[18]。当起始 pH 降低到 2.0 时,重金属离子的去除率达到 90% 以上;当纳米铁用量达到 2.0 g/L 时,重金属的去除率可达到 80% 以上;但是如果水中的重金属离子初始浓度很高,纳米铁对它的去除速率和效率都会很低。

纳米铁对不同重金属的去除机理有所不同。Li^[19]等在用纳米铁去除水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的研究中,对反应后的纳米铁用高分辨率 XPS 分析,发现反应后纳米铁表面的 Zn 、 Cd 均以 $+2$ 价氧化态存在,表明该反应的实质是纳米铁将溶液中的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附到其表面的吸附过程;而纳米铁与水中 Ag^+ 、 Hg^{2+} 反应后,其表面有 Ag 和 Hg 存在,表明发生了氧化还原反应。纳米铁去除 Cr^{6+} 的机制是先还原再吸附,即纳米铁先将 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 迅速还原为 Cr^{3+} ,生成的 Cr^{3+} 与纳米铁表面氧化物结合形成 Cr-Fe 膜,使纳米铁丧失了还原功能,从而对 Cr^{6+} 的去除以吸附为主^[20]。归纳研究结果可得出^[21],纳米铁对不同重金属去除的机理与重金属离子标准电极电位和纳米铁的氧化状况有关。当重金属离子的标准电极电位低于铁的电极电位($\varphi\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$)时,吸附起主要作用;当重金属离子标准电极电位稍大于 $\varphi\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ 时,吸附和还原同时起作用;当重金属离子标准电极电位远大于 $\varphi\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ 时,还原起主要作用;如果纳米铁在长期使用中已经被氧化,则只能发挥吸

附作用。

1.2.2 无机阴离子

Reinsch^[22]在地下水原位修复的研究中发现,纳米铁在长期接触无机阴离子后性状会发生改变。在与十种无机阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等)接触一个月后,纳米铁发生不同程度的氧化(NO_3^- 除外),说明纳米铁可与无机阴离子发生氧化还原反应。采用纳米铁对无机污染物进行处理,既能达到减轻环境污染的效果,又不会对水体造成危害。

As(III) 的毒性高于 As(V) ,且在地下水中的浓度更高。黄园英^[23]发现纳米铁对 As(III) 有很好的去除效果。在 5 min 之内, 0.25 g 纳米铁对起始质量浓度为 1 mg/L As(III) 的去除率高达 87% ; 1 h 时测得水溶液中的 As(III) 低于 $2 \mu\text{g/L}$,即完全符合世界卫生组织建议的饮用水标准($<10 \mu\text{g/L}$)。

硝酸盐在地下水及地表水中已普遍存在,对人体的健康构成了很大威胁,因此各国学者纷纷把研究的重点放在纳米铁对硝酸盐的处理上。徐斌^[24]发现在溶解氧较高的条件下,单独使用纳米铁对硝酸盐的还原效果不明显,而投加硫酸铝可提高其脱氮效果。反应机理主要是氧化还原作用和纳米吸附同时存在的过程,当 $\text{Fe/N}>8$ 时,硝酸盐氮的脱硝过程是吸附与氧化还原为主的反应; $\text{Fe/N}<8$ 时是氧化还原为主,吸附作用为辅的过程^[9]。纳米铁降解硝酸盐氮的主要反应路径是 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$,最终产物为氨氮; pH 、纳米铁分散情况、反应物浓度和剂量、 DO 等试验条件对最终产物未产生显著影响,但对反应速率有不同程度的影响。

1.3 放射性物质

纳米铁也可用于处理含放射性物质废水。Chen^[25]发现,无论在有氧还是缺氧环境中,纳米铁均可在 1 h 之内将水中的 UO_2^{2+} 还原至初始浓度的 1.5% ,并在此后的 48 h 保持稳定;但 48 h 之后铀会再次被氧化,以 UO_x^{2+} 的形式逐渐回到水中。反应过程中,水中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例上升,同时检测到有铁氧化物生成。XPS 在回收的纳米颗粒上发现了 U ,可推测纳米铁在 1 h 之内即还原了 UO_2^{2+} 。而 48 h 之后,由于 UO_2^{2+} 受到再氧化,又回归于水中。如何

防止还原产物再氧化也是采用纳米铁处理时的一个问题。

2 纳米铁改性材料在水处理中的应用

纳米铁的强还原性导致自身极易氧化,从而失去对污染物的还原能力,这种不稳定性是实际应用中的最大障碍。目前,很多研究着眼于既保持纳米铁的活性,又能使之长时间暴露于空气中。纳米铁改性材料的最大优势在于添加的材料减缓了纳米铁的氧化,有助于其保持活性;同时具有一定的催化作用,使纳米铁还原速率和效率均得以提高。此外,某些纳米铁改性材料在溶液中有更好的分散性,防止颗粒团聚,也有助于提高反应速率。

2.1 双金属纳米材料

早在 1995 年, Muftikian 等^[26]就发现在纳米铁表面负载一层 Pd 可减缓铁的氧化,保持还原性。目前已报道的双金属纳米铁有 Pd/Fe、Ni/Fe、Cu/Fe^[27]、Ag/Fe^[28]等。

2.1.1 Pd/Fe 纳米材料

Wang^[1]在纳米铁表面负载了 0.5%~1% 的 Pd,用改性材料分别还原 1 mmol/L 的四氯化碳和三氯甲烷,发现 1 h 后污染物浓度就降至检测限以下;同时进行的纳米铁和普通铁粉还原试验,反应速率常数低于改性材料 1~2 数量级,说明改性材料的还原速率有了明显提高。用纳米 Pd/Fe 降解林丹,0.5 g/L 催化剂作用下,5 mg/L 林丹在 5 min 即完全分解为环己烷,反应过程符合一级反应动力学^[29]。回收试验表明,纳米 Pd/Fe 具有持续、高效的还原活性。

Pd/Fe 纳米材料的降解机理主要是 Pd 作为过渡金属具有空轨道,可以通过合适的前沿轨道与有机氯化物中氯元素的 p 电子对或含双键有机物的 π 电子形成过渡化合物,充分削弱 C—Cl 键,降低脱氯反应的活化能,使纳米铁的加氢脱氯反应得以迅速进行^[30]。

2.1.2 Ni/Fe 纳米材料

Cheng^[31]用四种不同尺寸(30 nm、50 nm、80 nm、100 nm)的 Ni 负载于纳米铁表面制得改性材料。随着 Ni 尺寸的减小,改性材料对五氯酚的脱氯越迅速,反应过程同单纯纳米铁一样,也为逐步的脱氯反应, Ni 在改性材料中起到催化作用。但

Chun^[32]认为,在双金属纳米材料的制备中,金属添加剂(如 Pd、Ni 或 Cu)的用量和种类对纳米铁的性能影响不大,但扩散效果可对纳米铁性能产生直接且重要的影响。

2.2 有机物/纳米铁改性材料

双金属纳米材料与非亲水性有机物接触比较困难,为改善这一缺点,很多研究人员将有机聚合物负载于纳米铁表面。这种材料主要着眼于降低颗粒的表面能态、消除颗粒的表面电荷及颗粒的表面引力,一方面防止纳米铁团聚、提高分散性;另一方面可使有机物吸附在表面、促进其降解。

耿兵^[33]用壳聚糖包裹在纳米铁外部,与普通的纳米铁相比,这种改性材料具有较好的抗氧化能力。在空气中放置两个月后,未发生氧化;在水中也呈现了很好的分散状态,能够较长时间悬浮,且不发生明显的团聚和沉淀。Wang^[34]将聚丙烯酸甲酯(PMMA)负载于纳米铁表面,该材料对三氯乙烯有较好(62.3%)降解效果,并且将该材料在空气中暴露一个月后,反应速率依然没有下降。说明材料表面的 PMMA 在降解过程中起到抑制腐蚀、加强吸附和竞争吸附的作用。同时 PMMA 可帮助纳米铁更好地分散于水中,与污染物充分接触。

有机物改性的纳米铁对无机物也有很好的处理效果。加入羧甲基纤维(CMC)后的纳米铁,其相同条件下的除铬效率约为普通纳米铁的 4.3 倍,为铁屑的 12 倍,最适宜的 CMC:Fe 为 5:1^[35]。研究认为在静电斥力和位阻效应的作用下,纳米铁颗粒较为分散,不易发生团聚;除了减弱物理间相互作用外,CMC 包裹在纳米铁颗粒表面,阻止了纳米铁表面高活性位点与周围的介质(溶解氧和水)反应,从而起到维持铁还原性的效果。

2.3 磁性纳米材料

磁性纳米铁也是研究人员关注的一个热点,磁性材料具有容易回收的优点,方便对材料重复利用,同时不会对水体造成二次污染。磁性纳米铁可由 Fe^0 和 Fe_3O_4 合成,但在处理三氯乙烷时,几乎看不到效果^[36]。材料表面的 Fe^{2+} 说明,纳米铁的还原作用并没有发生在三氯乙烷上,而是在材料内部发生氧化还原反应。直接采用纳米级

Fe_3O_4 可收到不错的效果。在去除 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)的试验中^[37],初始浓度 5 mol/L、磁性纳米铁投加量 300 mg/L、pH=3 时,48 h 后 2,4-D 的去除率达到 65%。反应机理依然是还原作用,2,4-D 和材料中的 Fe^{2+} 反应,直接或逐步脱氯为苯酚。纳米 Fe_3O_4 投加量、pH 和水中阴离子含量是反应的主要影响因素,反应过程符合伪一级动力学方程。

2.4 负载型纳米铁

负载型纳米铁是以某种材料为载体,将纳米铁均匀、分散地负载于该材料表面而制得。该种材料可防止纳米铁颗粒团聚,从而保持反应活性。张环^[38]以石墨为载体制得了负载型纳米铁,pH 为 2 时可在 15 min 内将初始浓度为 80 mg/L 的硝酸盐全部去除。铁碳比较低时,增加纳米铁负载量可提高反应速率;但铁碳比超过 0.2:1 以后,本已分散的纳米铁会重新团聚,无助于反应的进行。进一步分析得知,负载型纳米铁可构成微小原电池,在化学反硝化反应中 Fe 起主要作用, Fe^{2+} 对反应有促进作用。

3 纳米材料的潜在危害

尽管纳米铁在水处理中的应用前景十分广泛,但其潜在危险也不容忽视。 $\text{Li}^{[39]}$ 测试了纳米铁对大肠杆菌的毒性。暴露在 100 mg/L 的纳米铁中,10 min 后大肠杆菌即有 2.2log 失活,而 60 min 后这一数值达到 5.2log。相比之下,若在纳米铁表面涂有机涂层(如聚苯乙烯磺酸钠、聚天门冬氨酸)后,60 min 的失活率仅在 0.2log 以下。可见,纳米铁对微生物有一定的抑制作用;而采用纳米铁改性材料可减弱对细菌的伤害,有一定环境意义。

4 结论

(1) 纳米铁因其比表面积大的特点,具有极高的还原活性,可对有机物进行迅速的脱氯、脱溴反应,对一些无机离子、重金属离子也有很好的还原效果,广泛用于地下水原位修复、有机物脱氯等。纳米铁还原污染物的效果与纳米铁投加量、水中污染物水平、pH 和温度有关,其他污染物的存在也会对反应产生干扰。

(2) 纳米铁具有不稳定性且易团聚,多种改性材料旨在减缓纳米铁的氧化,保持其良好的分散性。

现有的改性材料主要有 Pd/Fe、Ni/Fe 等双金属纳米材料,壳聚糖、PMMA 等有机物/纳米铁改性材料、磁性纳米铁和负载型纳米铁等。尤其是磁性纳米铁,为材料的回收提供了思路。

(3) 尽管纳米铁及其改性材料用于还原污染物取得了很好的效果,但纳米材料本身的潜在危害值得重视。相对于普通纳米铁,改性纳米铁对微生物的毒性更小一些,但在这方面的研究仍显不足,有待深入。

参考文献

- 1 Wang C B, Zhang W X. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(7): 2154~2156
- 2 Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5: 323~332
- 3 Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 . *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(1): 66~71
- 4 Sayles G D, You G R, Wang M X, et al. DDT, DDD and DDE dechlorination by zero valent iron. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3448~3454
- 5 欧阳鸿武, 孟小杰, 黄誓成, 等. 纳米铁及氧化铁粉制备技术的进展. *粉末冶金材料科学与工程*, 2008, 13(6): 315~322
- 6 董婷婷, 罗汉金, 吴锦华, 等. 纳米零价铁的制备及其去除水中对氯硝基苯的研究. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1257~1261
- 7 Matheson L J, Trantnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated urethanes by iron. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(12): 2045~2053
- 8 Deng B, Burris D R, Campbell T J. Reductive of vinyl chloride in metallic iron-water system. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(15): 2651~2656
- 9 李铁龙. 纳米铁及铁钼复合材料的制备与修复地下水基础研究: [学位论文]. 天津: 南开大学, 2006. 114~117
- 10 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. *工业安全与环保*, 2007, 33(2): 18~20
- 11 Shih Y H, Tai Y T. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. *Chemosphere*, 2010, 78(10): 1200~1206
- 12 Thompson J M, Chisholm B J, Bezbaruah A N. Reductive dechlorination of chloroacetanilide herbicide (alachlor) using zero-valent iron nanoparticles. *Environmental Engineering Science*, 2010, 27(3): 227~232
- 13 Zhang X, Lin Y M. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

- from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(3): 566~570
- 14 Fan J, Guo Y H, Wang J J, et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166 (2-3): 904~910
 - 15 Perey J R, Chiu P C, Huang C P, et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of Azo dyes. *Water Environment Research*, 2002, 74(3): 221~225
 - 16 Xi Y F, Mallavarapu M, Naidu R. Reduction and adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by nano-zero-valent iron——A SEM, TEM and XPS study. *Materials Research Bulletin*, 2010, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.06.046
 - 17 Liu T Y, Zhao L, Tan X, et al. Effects of physicochemical factors on Cr(VI) removal from leachate by zero-valent iron and alpha- Fe_2O_3 nanoparticles. *Water Science and Technology*, 2010, 61(11): 2759~2767
 - 18 Chen S Y, Chen W H, Shih C J. Heavy metal removal from wastewater using zero-valent iron nanoparticles. *Water Science and Technology*, 2008, 58(10): 1947~1954
 - 19 Li X Q, Zhang W X. Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir*, 2006, 22(10): 4638~4642
 - 20 武甲, 田秀君, 王锦, 等. 应用纳米零价铁处理模拟含 Cr(VI) 无氧地下水. *环境科学*, 2010, 31(3): 645~652
 - 21 张鑫. 纳米零价铁去除水中重金属离子的研究进展. *化学研究*, 2010, 21(3): 97~100
 - 22 Reinsch B C, Forsberg B, Penn R L, et al. Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3455~3461
 - 23 黄园英, 刘丹丹, 刘菲. 纳米铁用于饮用水中 As(III) 去除效果. *生态环境学报*, 2009, 18(1): 83~87
 - 24 严烈, 徐斌, 夏圣骥, 等. 硫酸铝强化纳米铁还原硝酸盐氮的研究. *中国给水排水*, 2010, 26(3): 69~71
 - 25 Dickinson M, Scott T B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178 (1-3): 171~179
 - 26 Muftikian R, Fernando Q, Korte N. A method for the rapid dechlorination of low-molecular-weight chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, 1995, 29(10): 2434~2439
 - 27 Zheng Z H, Yuan S H, Liu Y, et al. Reductive dechlorination of hexachlorobenzene by Cu/Fe bimetal in the presence of nonionic surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 895~901
 - 28 Luo S, Yang S G, Wang X D, et al. Reductive degradation of tetrabromobisphenol Ag over iron-silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation. *Chemosphere*, 2010, 79 (6): 672~678
 - 29 Nagpal V, Bokare A D, Chikate R C, et al. Reductive dechlorination of gamma-hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1-3): 680~687
 - 30 陈超. 纳米钯/铁双金属体系对氯乙酸还原脱氯研究: [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007
 - 31 Cheng R, Zhou W, Wang J L, et al. Dechlorination of pentachlorophenol using nanoscale Fe/Ni particles: Role of nano-Ni and its size effect. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3): 79~85
 - 32 Chun C L, Baer D R, Matson D W, et al. Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (13): 5079~5085
 - 33 耿兵. 壳聚糖稳定纳米铁的制备与修复地表水中六价铬污染的研究: [学位论文]. 天津: 南开大学, 2009
 - 34 Wang W, Zhou M H, Jin Z H, et al. Reactivity characteristics of poly(methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 724~730
 - 35 钱慧静. CMC 对纳米零价铁去除污染水体中六价铬的影响: [学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2008
 - 36 Kim H, Hong H J, Jung J, et al. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3): 1038~1043
 - 37 Si Y B, Fang G D, Zhou J, et al. Reductive transformation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by nanoscale and microscale Fe_3O_4 particles. *Journal of Environmental Science and Health Part B: Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 2010, 45 (3): 233~241
 - 38 张环, 金朝晖, 韩璐. 负载型纳米铁化学反硝化法去除硝酸盐氮的研究. *中国给水排水*, 2006, 22(15): 83~87
 - 39 Li Z Q, Greden K, Alvarez P J J, et al. Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to E. coli. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(9): 3462~3467

○ 通讯处: 200092 上海市四平路 1239 号同济大学西北三楼 323

电话: 13764943972

E-mail: gaoyanfei111@sina.com

收稿日期: 2010-08-06

修回日期: 2010-11-06