

# 还原-ZPF 催化氧化降解 2,4-DNT 效果及其机制

张进保<sup>1,2</sup>, 席北斗<sup>2</sup>, 姜永海<sup>2</sup>, 李定龙<sup>1\*</sup>, 邓飞<sup>1</sup>, 马志飞<sup>1,2</sup>, 王燕飞<sup>2</sup>

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164; 2. 中国环境科学研究院城市环境系统工程研究室, 北京 100012)

**摘要:**以实验室制备的  $\alpha$ -FeOOH 柱撑人造沸石 (zeoliteartificial pillared by  $\alpha$ -FeOOH, ZPF) 为催化剂, 并利用 FTIR 与 XRD 技术进行表征, 采用批式实验研究其催化  $H_2O_2$  氧化去除地下水中难降解有机污染物 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) 的效能, 对比分析不同 pH 条件下  $Fe^0$  还原、ZPF 催化氧化及还原-ZPF 催化氧化 3 种修复技术对 2,4-DNT 的去除效果, 分析 ZPF/ $H_2O_2$  催化氧化作用机制。结果表明, 低 pH 利于 2,4-DNT 还原, pH = 5 时, 反应 120 min 后, 其还原率为 96.6%, 分别为 pH 7、pH 9 时还原率的 1.2、2.0 倍, 最终还原产物为 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DAT); 不同 pH 时, ZPF/ $H_2O_2$  催化氧化降解 2,4-DNT 的能力存在如下关系: pH = 7 > pH = 9 > pH = 5, 且反应体系 pH 值接近  $\alpha$ -FeOOH 零电点时, 2,4-DNT 催化氧化降解效果较好, 其降解数据符合拟一级反应动力学模型。还原-催化氧化技术可先将 2,4-DNT 还原降解为易于催化氧化去除的 2,4-DAT。pH = 7 时, 2,4-DNT 还原-ZPF 催化氧化一级表观动力学常数  $k_{obs}$  为  $0.0027 \text{ min}^{-1}$ , 2,4-DNT 的相对去除率提高为 57.4%。反应体系中溶出  $Fe$  离子的浓度远小于  $0.07 \text{ mmol/L}$ , 作用机制主要为非均相芬顿反应, 最终将 2,4-DNT 矿化降解为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。因此, 还原-催化氧化组合技术去除地下水中 2,4-DNT 效果明显优于单一处理。

**关键词:**硝基苯类化合物;  $\alpha$ -FeOOH 柱撑人造沸石; pH 值; 地下水修复; 2,4-二硝基甲苯; 还原-ZPF 催化氧化

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2937-06

## Degradation Effect and Mechanism of 2,4-DNT by Reduction-ZPF Catalytic Oxidation

ZHANG Jin-bao<sup>1,2</sup>, XI Bei-dou<sup>2</sup>, JIANG Yong-hai<sup>2</sup>, LI Ding-long<sup>1</sup>, Deng Fei<sup>1</sup>, MA Zhi-fei<sup>1,2</sup>, WANG Yan-fei<sup>2</sup>

(1. College of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Office of Urban Environmental Systems Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** ZPF (zeoliteartificial pillared by  $\alpha$ -FeOOH) which prepared in the laboratory and characterized by FTIR and XRD was used as catalyst, and was tested for its activity in catalytic  $H_2O_2$  of 2,4-DNT, which is persistent and difficult to be degraded in groundwater. The degradation of 2,4-DNT was examined at different pHs in the reduction, catalytic oxidation and combination technology of reduction-catalytic oxidation reaction systems. Moreover, the removal effect of 2,4-DNT was compared by these three approaches and the catalytic oxidation mechanism was analyzed. The results demonstrated that the removal effect of 2,4-DNT reduced to 2,4-DAT was up to 96.6% in 120 min at pH = 5, which was 1.2, 2.0 times of the rate at pH 7, pH 9 respectively. The catalytic effect was various at different pHs and more significant when the pH close to the zero point of charge of  $\alpha$ -FeOOH. The order of removal effect of 2,4-DNT at different pHs was pH = 7 > pH = 9 > pH = 5. Compared to single reduction or catalytic oxidation, the removal effect of combination technology was 57.4%, which was evidently improved on the base of 2,4-DNT reduced to 2,4-DAT. The degradation of 2,4-DNT in the presence of ZPF/ $H_2O_2$  follows a first-order kinetic model and the  $k_{obs}$  was  $0.0027 \text{ min}^{-1}$ . Due to the concentration of dissolved  $Fe$  ion was far less than  $0.07 \text{ mmol/L}$ , the mechanism was heterogeneous Fenton reaction acting on the surface of the catalyst. Therefore the combination technology was superior to the single treatment of reduction or catalytic oxidation.

**Key words:** nitro aromatic compounds; zeoliteartificial pillared by  $\alpha$ -FeOOH; pH value; remediation of groundwater; 2,4-dinitrotoluene; reduction-ZPF catalytic oxidation

硝基苯类化合物主要来源于炸药、染料、农药、医药及有机合成等工业生产过程中, 毒性强, 危害大, 具有潜在致癌性<sup>[1,2]</sup>, 且这种化合物很难降解, 可通过食物链富集作用威胁人类健康, 因此美国 EPA、欧盟及我国已将其中的部分化合物列入优先控制污染物名单, 如 2,4-DNT、2,6-二硝基甲苯 (2,6-DNT) 等。近年来, 由该类化合物引起的地下水污染时有发生, 在土壤和地下水环境中常常被检出<sup>[3,4]</sup>。因此, 研究与开发经济、高效的受硝基苯类

化合物污染的地下水修复技术成为地下水污染控制领域的热点问题, 受到世界各国研究学者广泛关注。

目前, 地下水硝基苯类污染物修复技术主要包括颗粒活性炭吸附<sup>[5-7]</sup>、 $Fe^0$  还原<sup>[8,9]</sup>、高级氧化<sup>[10-12]</sup>、生物降解<sup>[13]</sup>及组合技术应用<sup>[14,15]</sup>等。活性

收稿日期: 2010-11-12; 修订日期: 2011-02-28

基金项目: 国家环保社会公益行业性科研专项 (200909079)

作者简介: 张进保 (1984 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水污染防治与修复技术, E-mail: zh\_5101@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: hjaq@jpu.edu.cn

炭与  $\text{Fe}^0$  还原可实现硝基苯类物质的转移或转化, 不能达到去除的目的, 而 Fenton 法降解硝基苯类物质过程中会产生毒性与致癌性更强的中间产物<sup>[11]</sup>. 相比之下, 非均相 Fenton 反应可降低 Fe 离子溶出水平, 避免产生二次污染, 是最具应用潜力的高级氧化技术之一. 新型多相芬顿催化剂多是负载活性组分的有机与无机材料, 如 Nafion 膜、树脂、沸石、膨润土<sup>[16]</sup>等, 可拓宽 pH 适用范围、提高催化反应速率. 羟基氧化铁作为催化剂的重要活性介质在有机污染物处理中广泛应用<sup>[17-19]</sup>, 但针对地下水中硝基苯类污染物与  $\text{Fe}^0$  组合应用鲜有报道.

基于此, 为考察中性条件下  $\text{Fe}^0/\text{ZPF}$  还原-催化氧化去除地下水硝基苯类污染物的效能与机制及开发高效、廉价、绿色的地下水硝基苯类污染物修复技术, 本研究采用柱撑技术制备 ZPF 材料, 对比分析  $\text{Fe}^0$  还原、ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化及还原-催化氧化 3 种修复技术对 2,4-DNT 的处理效果, 探讨了中性条件下 2,4-DNT 在联用技术中降解过程及其催化氧化机制.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

选用 0.15 mm 电解铁粉, 实验前用 10% 的 HCl 将铁粉洗涤 2 次, 每次浸泡 10 min, 去除表面氧化成分及其他污染物<sup>[20]</sup>, 用超纯水洗净至中性, 再用无水乙醇冲洗 1 次, 通入氮气干燥后密封保存. 2,4-DNT 购于东京化成工业株式会社(2,4-DNT, 99%), 取 0.025 g 2,4-DNT 溶于盛有 10 mL 无水乙醇的烧杯中, 稀释到 500 mL 容量瓶中, 得到 50 mg/L 2,4-DNT 储备溶液备用. 实验时, 配制浓度为 5 mg/L 的 2,4-DNT 溶液作为反应液; ZPF 制备方法见文献<sup>[16,21]</sup>, 并采用 FTIR 与 XRD 分析技术进行表征; 材料制备与实验过程所用其他试剂均为分析纯.

### 1.2 实验与分析方法

#### 1.2.1 实验方法

还原实验: 分别取 5 mg/L 2,4-DNT 溶液 500 mL 于 3 个 1 000 mL 具塞锥形瓶中, 通入氮气 5 min, 用  $\text{HClO}_4$  与 NaOH 调节其 pH 分别为 5、7、9, 添加 5 g 活化电解铁粉与固液比为 1 mmol/L 的助蚀剂 KCl<sup>[22,23]</sup>, 每隔 20 min 用注射器从锥形瓶中取反应液 20 mL, 测定其 2,4-DNT 与 2,4-DAT 浓度变化情况.

催化氧化实验: 按还原实验方式取样并调节 pH 后, 添加 0.2 g ZPF 粉末, 加入一定量  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 使其浓

度为 10 mmol/L, 在通氮气、避光、40 kHz 超声辅助条件下<sup>[24]</sup>反应 6 h, 每隔 60 min 用注射器取 20 mL 反应液用于测定溶液中 2,4-DNT 浓度变化.

还原-催化氧化实验: 分别取 200 mL 还原实验中的 2,4-DNT 过滤溶液于 3 个 500 mL 具塞锥形瓶中, 调节其 pH 为 5、7、9, 固定 ZPF 材料与反应溶液固液比为 1 g/L<sup>[25]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应浓度为 10 mmol/L<sup>[16]</sup>, 在通氮气、避光、40 kHz 超声辅助条件下进行催化氧化实验, 每隔 60 min 用注射器取 20 mL 反应液用于测定溶液中 2,4-DNT 浓度变化.

#### 1.2.2 分析方法

样品从反应体系取出后, 立即与稳定剂(0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、0.1 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、0.1 mol/L KI 及 0.05 mol/L NaOH)混合<sup>[26]</sup>, 经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 二氯甲烷液-液萃取后, 用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, PE Clarus 600 USA)分析样品中 2,4-DNT 浓度; 柱子为 Elite-XLB 气相色谱毛细管柱(30 mm  $\times$  250  $\mu\text{m}$ ), GC-MS 测定条件: 进样口温度 280 $^\circ\text{C}$ , 程序升温从 80 $^\circ\text{C}$  到 260 $^\circ\text{C}$  (6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ). MS 检测器电压 1.2 kV, 离子源温度 210 $^\circ\text{C}$ , 载气为氦气; 2,4-DAT 浓度采用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent Model 1200 USA)测定<sup>[22]</sup>; 样品中 Fe 离子浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Thermo ICA6000 USA)测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZPF 材料表征

为了表征实验中制备 ZPF 材料的结构组成与形态特征, 实验采用傅氏转换红外光谱分析仪(FTIR)与 X-射线衍射仪(XRD)分析 ZPF 中分子基团与物相构成, 其结果如图 1、2 所示. 由图 1 可知, 与人造沸石相比, ZPF 材料 FTIR 谱图于 793  $\text{cm}^{-1}$  与 895  $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\alpha\text{-FeOOH}$  的 Fe—O—H 弯曲振动吸收峰<sup>[27,28]</sup>, 表明  $\alpha\text{-FeOOH}$  在 ZPF 中形成. 图 2 表明 ZPF 中物相组成较复杂, 主要有  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、NaCl 等形式的晶体存在, 特别是  $\alpha\text{-FeOOH}$  的衍射峰明显出现, 与 Chandran 等<sup>[29]</sup>制备  $\alpha\text{-FeOOH}$  物质的 X 射线衍射谱图数据一致, 表明  $\alpha\text{-FeOOH}$  在 ZPF 中以晶体形式存在, 可见 ZPF 中 Fe 元素存在形态稳定, 避免 Fe 离子对地下水产生二次污染.

### 2.2 3 种技术修复效果比较

不同 pH 条件下,  $\text{Fe}^0$  还原、ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  直接催化氧化及还原-催化氧化组合技术对 2,4-DNT 的修复效果分别如图 3~5 所示. 图 3 表明 2,4-DNT 的还原

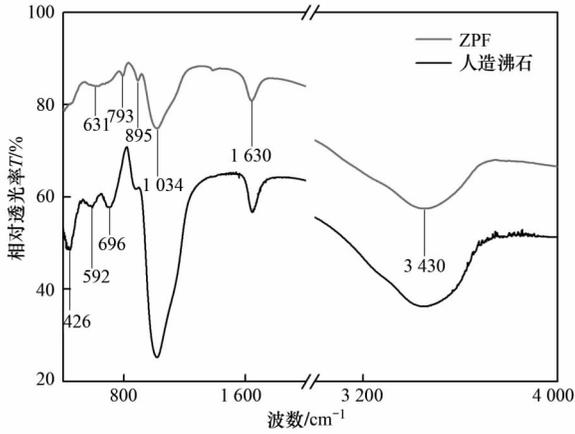


图1 ZPF 与人工沸石的傅里叶红外谱图  
Fig.1 FTIR of ZPF and zeoliteartificial

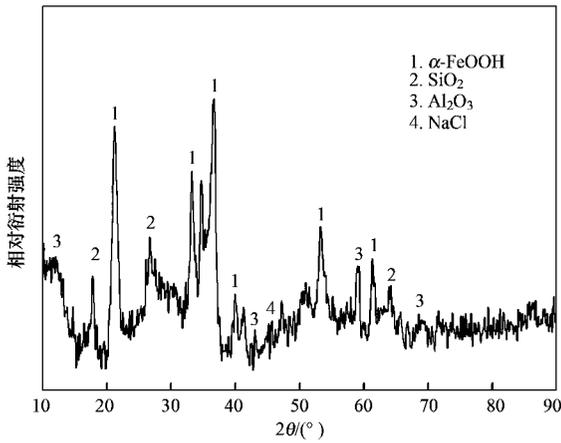


图2 ZPF 材料 XRD 图谱  
Fig.2 X-Ray diffraction patterns of ZPF

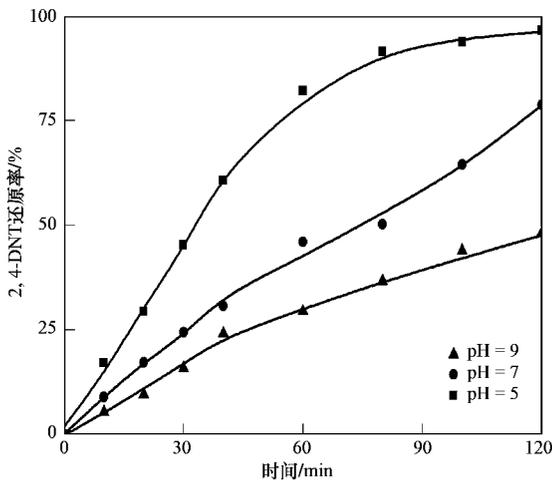


图3 不同 pH 条件下 Fe<sup>0</sup> 对 2,4-DNT 的还原效果  
Fig.3 Reductive effect of 2,4-DNT by Fe<sup>0</sup> at different pHs

率与 pH 关系密切:在实验反应时间内,pH 越低,其还原率越高,pH = 5 时,反应 120 min 后,2,4-DNT 还原率为 96.6%,分别为 7、9 时 2,4-DNT 还原率的 1.2、2.0 倍.实验中测定 pH = 5 时反应体系中 2,4-DNT 及反应产物 2,4-DAT 浓度变化,如图 6 所示.整个反应过程中,2,4-DNT 与 2,4-DAT 量浓度之和与反应前 2,4-DNT 量浓度基本一致.可见,Fe<sup>0</sup> 能够快速实现 2,4-DNT 的还原转化.图 4 结果表明,ZPF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 直接催化氧化 2,4-DNT 在中性条件下表现出一定降解效果,在研究时间范围内,pH = 7 时 2,4-DNT 去除率高于 5、9 时,但其去除率不十分理

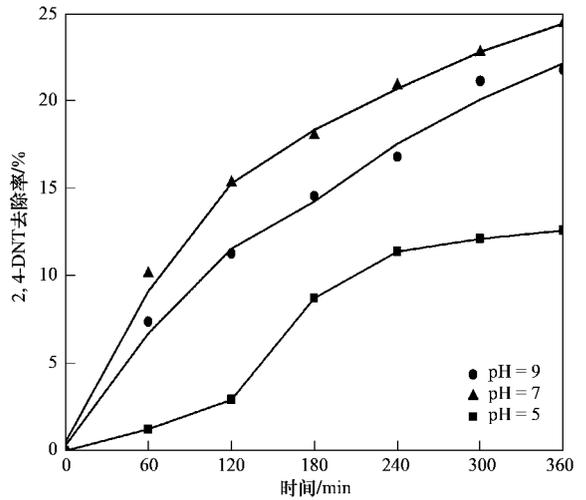


图4 不同 pH 条件下 2,4-DNT 的 ZPF 催化氧化去除效果  
Fig.4 Degradation of 2,4-DNT by catalytic oxidation of ZPF at different pHs

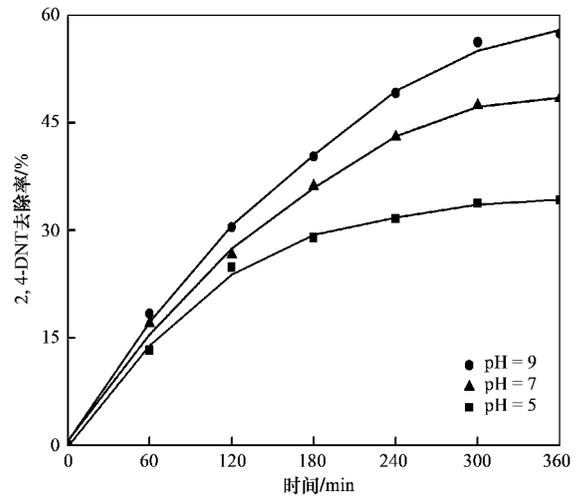


图5 不同 pH 条件下还原-催化氧化技术对 2,4-DNT 的去除效果  
Fig.5 Relative removal of 2,4-DNT by reduction-catalytic oxidation at different pHs

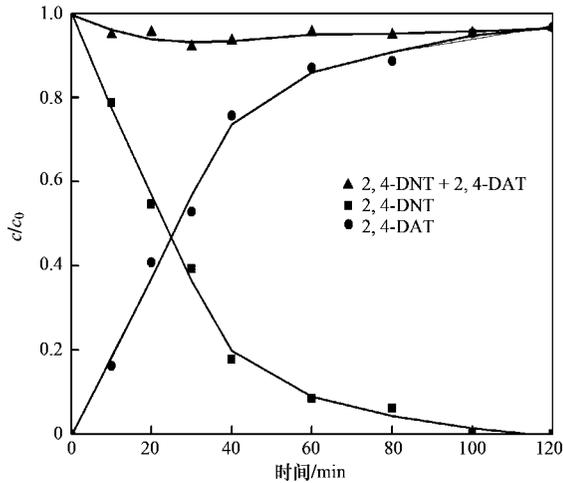


图6 反应体系中2,4-DNT、2,4-DAT与2,4-DNT+2,4-DAT的相对浓度变化

Fig. 6 Changes of relative concentrations of 2,4-DNT, 2,4-DAT and 2,4-DNT+2,4-DAT in the reaction system

想,仅有22.4%;相比之下,2,4-DNT经 $\text{Fe}^0$ 还原后催化氧化的相对去除率显著提高,pH为5、7、9时去除率分别为其直接催化氧化去除率的2.5、1.0、1.6倍,pH=7时,处理效果最好,为57.4%,这一点与直接催化氧化结果一致.这可能与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的零电点有关( $\text{pH}_{\text{zpc}} = 7.7$ )<sup>[25, 30]</sup>,催化剂表面有 $\text{-OH}$ 状态可以引发 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成 $\cdot\text{OH}$ ,在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 零电点时催化降解效果较好,pH=5 <  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ 与pH=9 >  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ,ZPF表面分别通过质子化与去质子化作用破坏其表面 $\text{-OH}$ ,从而使其催化性能降低.

对比3种修复技术可知,还原-催化氧化技术显著提高反应溶液中2,4-DNT相对去除率,可能是由于2,4-DNT中含有2个吸电子基团 $\text{-NO}_2$ ,还原后转化为推电子基团 $\text{-NH}_2$ ,前者存在的反应体系中,羟基优先作用于苯环上的甲基,可生成氧化性更强的硝基酚类化合物,难以进一步矿化降解,而2,4-DAT的苯环结构能够提供2个 $\text{-NH}_2$ 反应活性位点,与催化反应过程中产生的羟基快速反应,苯环结构被破坏,最终降解为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[14, 23, 31]</sup>;2,4-DNT直接催化氧化去除率相对较低,还可能产生更难矿化降解的污染物,而 $\text{Fe}^0$ 虽能将2,4-DNT还原为2,4-DAT,大大提高其可生化性,但其本身无法实现硝基苯类污染物的彻底去除;通过 $\text{Fe}^0$ 还原反应改变硝基苯类污染物化学结构,羟基作用的活性还原位点增加,提高该类污染物的催化氧化去除效率.经2步处理后,ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化产生羟基氧化降解2,4-DNT效果显著改善,对于地下水中硝基苯类污染物修复技术的开发有着重要意义.

### 2.3 2,4-DNT催化氧化降解动力学与机制

2,4-DNT降解动力学数据如表1所示.结果表明,在ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系中,2,4-DNT降解符合一级反应动力学方程,拟合相关系数均大于0.9400.因此,实验中2,4-DNT反应速率可以通过拟合方程式(1)进行推断.

$$-d[2,4\text{-DNT}]/dt = k_{\text{obs}}[2,4\text{-DNT}] \quad (1)$$

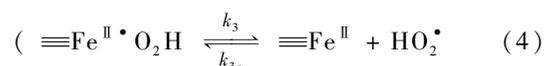
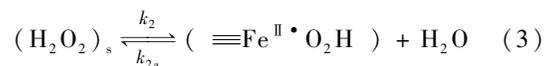
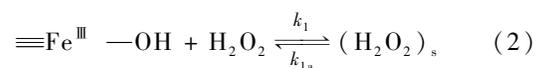
式中, $k_{\text{obs}}$ 为表观一级动力学常数;[2,4-DNT]为任意t时2,4-DNT浓度,mmol/L.

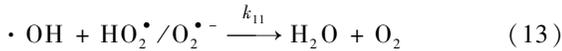
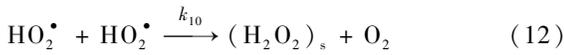
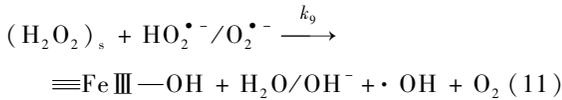
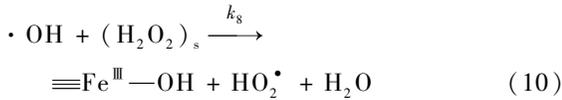
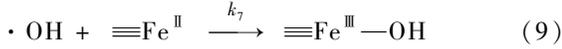
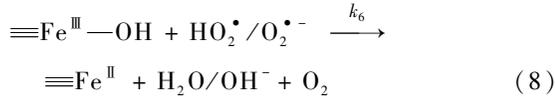
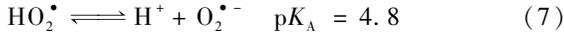
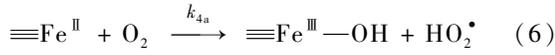
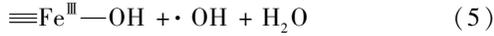
表1 实验条件和2,4-DNT降解动力学数据

Table 1 Experimental condition and kinetic reaction constants of 2,4-DNT decomposition

处理方式	pH	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ /mmol·L <sup>-1</sup>	一级动力学拟合常数		$\rho(\text{Fe})$ /mg·L <sup>-1</sup>	$c(\text{Fe})$ /mmol·L <sup>-1</sup>
			$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$		
氧化	5	10	0.0004	0.9695	0.1678	0.0030
	7	10	0.0013	0.9877	0.1693	0.0030
	9	10	0.0008	0.9818	0.1486	0.0027
还原-催化氧化	5	10	0.0014	0.9438	0.3015	0.0053
	7	10	0.0027	0.9811	0.1840	0.0033
	9	10	0.0021	0.9909	0.1486	0.0027

在催化反应过程中,ZPF材料中Fe离子与 $\text{FeOOH}$ 分别通过均相与非均相芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$ .其中,Fe离子的溶出与反应体系的pH有关<sup>[32, 33]</sup>:Chou等<sup>[33]</sup>认为当溶液中Fe离子的浓度<0.07mmol/L时,铁氧化物催化机制主要为非均相芬顿反应.反应体系中Fe离子的浓度远<0.07mmol/L,其催化反应机制可用式(2)~(13)表示:





根据 Lin 等<sup>[25]</sup>有关理论,  $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$  为催化剂表面形成的前驱物, 表示可占据材料颗粒内外表面配位键的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 同时催化材料内部与外部传质蒂勒系数  $\phi$  可通过式(14)得到:

$$\phi = [k/(D/L^2)]^{0.5} \quad (14)$$

式中,  $k$  为一级反应动力学常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $D$  为扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $L$  为滞膜厚度或孔径长度,  $\text{cm}$ .

采用 Lin 等<sup>[25]</sup>相关数据估算催化剂外部传质  $\phi$  值在 0.01 ~ 0.02 范围内 ( $< 0.5$ ), 表面反应速率远小于表面扩散速率, 反应过程为其降解的限制条件; 对于内部传质系数中  $L$  可取催化剂粒径的 1/3, ZPF 内部传质  $\phi$  值在 1.00 ~ 2.55 范围内 ( $< 5$ ), 内部传质速率小于催化反应速率;  $\phi_{\text{外}} < 0.5 < 1 < \phi_{\text{内}} (< 5)$ , 表明催化反应主要位于催化剂表面, 内部扩散过程对催化反应的作用远小于表面催化过程, 同时内部扩散传质对反应有一定抑制作用. 而 Lin 等<sup>[25]</sup>研究结果表明: 在其研究粒径范围内,  $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  多相类芬顿反应与催化剂本身的粒径没有直接的相关性, 还原-催化氧化反应体系中 2,4-DNT 的相对去除率较高可能是由于催化过程中羟基的生成速率基本保持不变, 羟基与还原溶液中 2,4-DAT 结构中 2 个活性  $-\text{NH}_2$  位点发生反应速率高于 2,4-DNT 中 1 个  $-\text{CH}_3$  作用位点, 这与实验所得还原-催化氧化和直接催化氧化一级反应动力学常数结果一致. 因此, 反应体系中, 污染物自身结构活性还原作用位点特性对催化反应速率产生显著影响, 但羟基生成反应——式(5)在整个反应过程中仍起着决定

性作用; 在此反应机制中, 式(6)给出了氧分子可能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  竞争 ZPF 表面生成的活性位点, 不利于式(5)所示反应的进行, 限制  $\cdot\text{OH}$  的生成. 在实验条件下可假定: ①反应体系中羟基全部来源于式(5)中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化反应, 即忽略式(11)产生的羟基; ②反应体系中生成的羟基主要作用于 2,4-DNT 的活性位点. 则在 5 mg/L 2,4-DNT 及其还原溶液的 ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  反应体系中, 羟基生成动力学常数可用  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解表观动力学常数代替, 为  $(9.8 \pm 1.0) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ <sup>[25]</sup>, 分别为  $\text{pH} = 7$  时 2,4-DNT 直接催化氧化与还原-催化氧化降解动力学常数的 7.54、3.63 倍. 可见,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率显著高于 2,4-DNT 降解速率.

### 3 结论

(1) 中性条件下, ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  反应体系对地下水 2,4-DNT 表现出一定的降解效果, 这种催化作用是通过 ZPF 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成  $\cdot\text{OH}$  实现的. 反应体系  $\text{pH}$  对催化反应有重要影响, 当  $\text{pH}$  值接近  $\alpha\text{-FeOOH}$  零电点时催化 2,4-DNT 降解效果明显.

(2) ZPF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化降解 2,4-DNT 过程符合拟一级反应动力学模型, ZPF 溶出 Fe 离子的浓度远小于 0.07 mmol/L, 反应机制主要为非均相芬顿反应, 其中羟基生成反应是 2,4-DNT 去除的关键. ZPF 催化剂传质蒂勒系数有如下关系:  $\phi_{\text{外}} < 0.5 < 1 < \phi_{\text{内}} < 5$ , 即表面反应速率远小于表面扩散速率, 且催化反应主要位于催化剂表面.

(3)  $\text{Fe}^0$  能够有效地将 2,4-DNT 还原为 2,4-DAT, 还原后溶液催化氧化反应中, 羟基与还原溶液中 2,4-DAT 结构中 2 个活性  $-\text{NH}_2$  位点反应速率高于 2,4-DNT 中 1 个  $-\text{CH}_3$  作用位点的反应速率, 反应体系中 2,4-DNT 相对去除效果显著改善. 在实验反应时间内,  $\text{pH}$  为 7 时达到 57.4%, 即还原-催化氧化技术修复 2,4-DNT 效果优于单一处理.

参考文献:

- [1] Wintz H, Yoo L J, Loguinov A, *et al.* Gene expression profiles in fathead minnow exposed to 2,4-DNT: Correlation with toxicity in mammals[J]. *Toxicological Sciences*, 2006, **94**(1): 71-82.
- [2] Paden N E, Smith E E, Kendall R J. Acute toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, and 2,6-dinitrotoluene in the adult bullfrog (*Lithobates catesbeiana*) [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **80**(6): 487-491.
- [3] Amaral H I F, Fernandes J, Berg M, *et al.* Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and  $^3\text{H} - ^3\text{He}$  groundwater dating: A case study in Portugal[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(6): 805-812.

- [4] Klausen J, Ranke J, Schwarzenbach R P. Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2001, **44** (4): 511-517.
- [5] 周岩梅, 张琼, 刁晓华, 等. 硝基苯和西维因在活性炭上的吸附效果及动力学研究[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(9): 1177-1182.
- [6] Rajagopal C, Kapoor J C. Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **87** (1-3): 73-98.
- [7] 李坤权, 郑正, 罗兴章. 高比表面植物基活性炭吸附水中对硝基苯胺的性能及影响因素[J]. *环境科学*, 2010, **13**(8): 1877-1883.
- [8] 姜永海, 张进保, 席北斗, 等.  $\text{Fe}^0$  还原地下水中 2,4-DNT 影响因素及产物研究[J]. *环境科学研究*, 2010, **23**(12): 1541-1545.
- [9] Cundy A B, Hopkinson L, Whitby R L D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1-3): 42-51.
- [10] Kaidar A, Van Hullebusch E D, Cassir M, *et al.* Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 10-28.
- [11] Chen W S, Juan C N, Wei K M. Mineralization of dinitrotoluenes and trinitrotoluene of spent acid in toluene nitration process by Fenton oxidation[J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(8): 1072-1079.
- [12] 张涛, 陈忠林, 马军, 等. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 43-47.
- [13] Farhadian M, Vachelard C, Duchez D, *et al.* In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(13): 5296-5308.
- [14] Thomas J M, Hernandez R, Kuo C H. Single-step treatment of 2,4-dinitrotoluene via zero-valent metal reduction and chemical oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(1-2): 193-198.
- [15] Bell L S, Devlin J F, Gillham R W, *et al.* A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, **66** (3-4): 201-207.
- [16] Chen J X, Zhu L Z. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **67** (3): 282-288.
- [17] Yi L, Zhang F S. Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **158**(2): 148-153.
- [18] 李坤林, 陈武强, 李小婷, 等. UV/Si-FeOOH/ $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解水中邻苯二甲酸二甲酯[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9): 2075-2079.
- [19] 鲁金凤, 邱娇, 马军, 等. FeOOH 催化臭氧氧化滤后水中 NOM 的小分子副产物的生成[J]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 765-770.
- [20] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(1): 153-160.
- [21] He J, Ma W H, He J J, *et al.* Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of  $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(3): 211-220.
- [22] Oh S Y, Cha D K, Chiu P C. Graphite-mediated reduction of 2,4-dinitrotoluene with elemental iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(10): 2178-2184.
- [23] Hernandez R. Integration of zero-valent metals and chemical oxidation for the destruction of 2, 4, 6-trinitrotoluene within aqueous matrices[D]. Mississippi: Mississippi State University, 2002.
- [24] Abramov V O, Abramov O V, Gekhman A E, *et al.* Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1,3-dinitrobenzene and 2, 4-dinitrotoluene [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, **13**(4): 303-307.
- [25] Lin S S, Guroi M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(10): 1417-1423.
- [26] Feng J Y, Hu X J, Yue P L. Discoloration and mineralization of Orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: A comparative study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(21): 5773-5778.
- [27] 高志华, 李春虎. 纳米粒子  $\alpha\text{-FeOOH}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  样品的制备与表征[J]. *化工冶金*, 2000, **21**(4): 341-345.
- [28] Krehula S, Popovic S, Musić S. Synthesis of acicular  $\alpha\text{-FeOOH}$  particles at a very high pH[J]. *Materials Letters*, 2002, **54**(2-3): 108-113.
- [29] Sudakar C, Subbanna G N, Kutty T R N. Synthesis of acicular hydrogoethite ( $\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $0.1 < x < 0.22$ ) particles using morphology controlling cationic additives and magnetic properties of maghemite derived from hydrogoethite[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**(1): 107-116.
- [30] 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 78-82.
- [31] Zappi M E. Peroxone oxidation treatment of 2,4,6-trinitrotoluene contaminated waters with and without sonolytic catalyzation [D]. Mississippi: Mississippi State University, 1995.
- [32] Neamtu M, Zaharia C, Catrinescu C, *et al.* Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye *Procion Marine H-EXL*[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **48**(4): 287-294.
- [33] Chou S S, Huang C P, Huang Y H. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported  $\gamma\text{-FeOOH}$  in a fluidized-bed reactor: Kinetic approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(6): 1247-1251.