

包覆型纳米铁的制备及对三氯乙烯的降解研究

刘炳晶¹, 金朝晖^{1*}, 李铁龙^{1,2}, 安毅¹, 李淑静¹, 王薇¹

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要:采用微乳包覆法制备出粒径约为 80 nm 的纳米铁粒子. 结果表明, 包覆型纳米铁与普通液相法、微乳液法制备纳米铁相比, 在空气中能稳定存在 7 d, 经过 700 h 后, 其对初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 三氯乙烯(TCE)的去除率可达 90%; 对反应动力学规律进行了探讨, 认为纳米铁对 TCE 的还原过程为准一级反应, 在无氧、室温、中性条件下, 浓度为 87.5、175、262.5、350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的包覆型纳米铁的表现速率常数 k_{obs} 值分别为 6.49×10^{-4} 、 6.64×10^{-4} 、 7.10×10^{-4} 、 $7.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 证明 k_{obs} 与纳米铁质量浓度成正比; 纳米铁与 TCE 的反应过程, 是纳米铁失电子, 在纳米铁表面生成 Fe_3O_4 , 在水和 Fe_3O_4 界面上生成 Fe_2O_3 , TCE 得电子降解, 主要生成乙烯、乙烷, 同时也有少量的其他含氯产物.

关键词: 稳定纳米铁; 微乳包覆; 三氯乙烯; 反应动力学; 反应机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0140-06

Preparation of Coated Iron Nanoparticles for Reduction of Trichloroethylene

LIU Bing-jing¹, JIN Zhao-hui¹, LI Tie-long^{1,2}, AN Yi¹, LI Shu-jing¹, WANG Wei¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Tianjin 300071, China)

Abstract: Nanoscale $\alpha\text{-Fe}$ particles with size of about 80nm were prepared with a microemulsion-coated method. The results demonstrated that this kind of iron particles could exist stably in the air for 7 d compared with nanoscale iron particles prepared by liquid-phase and microemulsion methods. The removal rate of trichloroethylene with an initial concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ can reach 90% in 700 h. The reduction kinetics was studied under room temperature, neutral, and anaerobic conditions. Experiments show that the reduction process of TCE by nanoscale iron particles conforms to pseudo first order reaction law. The apparent rate constant (k_{obs}) is proportional to concentration of nanoscale iron particles. The k_{obs} values 6.49×10^{-4} , 6.64×10^{-4} , 7.10×10^{-4} , $7.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, are corresponding to concentrations of 87.5, 175, 262.5, 350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. In the reaction, nanoscale iron particles provides electrons and forms an inner film of Fe_3O_4 , on the surface of which an outer film of Fe_2O_3 is formed together with water. TCE is degraded by electrons. The principal degradation products were ethene and ethane, and smaller amounts of other chlorinated degradation products were also founded.

Key words: stable nanoscale iron; microemulsion-coated; trichloroethylene; reaction kinetics; reaction mechanism

作为人类重要的水资源,地下水环境面临着日益严重的污染.在我国,地下水环境的污染面积、污染程度和污染物的种类正不断扩大.TCE等氯代烃类污染物具有较强的毒性和致癌性,影响人类健康安全,所以水体中氯代有机物的污染和治理是一个全球关注的问题^[1].但由于氯代烃中有氯取代基,其电负性强、对微生物有很大毒性和抑制性,所以常规的生物氧化法很难对其处理,而其他的物化技术比如活性炭吸附、高级氧化、膜分离技术以及空气吹脱等也都存在着一定的局限性^[2-3].近来,用零价铁进行非生物还原脱氯引起人们的广泛关注.在许多情况下,用零价铁颗粒进行还原脱氯,是解决氯代有机物问题的一种有效途径^[4-6].理论计算表明,当颗粒粒径在纳米级时,在多孔介质中,重力作用对胶体颗粒的运动和沉积影响很小,布朗运动(热运动)起主导作用.因此,不需要建立反应格栅(PRB),纳米铁颗粒可直接注射到受污染的土壤、沉积层和含水层

用于氯代烃的原位处理^[7],具有更大的优势.但是传统化学还原方法制备的、表面未修饰的纳米铁在空气中不稳定,很容易自燃^[8],实际应用中受到很大的限制.

为了解决纳米铁粒子容易氧化的问题,采用包覆法对制备的纳米铁粒子进行包覆,成为人们研究的一个重要内容.纳米铁粒子包覆物通常采用无机材料,如碳层、氮化硼、镍层.然而,它们包覆的纳米铁粒子并不能完全防止氧化.Dale等^[9]用有机表面活性剂对纳米铁进行了包覆,但该法制备复杂,所用试剂有毒且易挥发.也有的研究者^[10]采用含有羟基短链的酸对纳米铁粒子进行修饰,但这类有机酸包覆的纳米铁粒子并不能真正地防止氧化.目前的研究

收稿日期: 2008-03-20; 修订日期: 2008-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477019)

作者简介: 刘炳晶(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境污染防治与修复, E-mail: liubingjing@mail.nankai.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jinzh@nankai.edu.cn

究中,纳米粒子表面接枝聚合物是一种有效的包覆方法^[11-13].聚合物包覆纳米铁粒子的机制是聚合物在纳米铁粒子表面形成包裹层,形成纳米铁核-聚合物壳结构,使纳米铁粒子具有热力学稳定的性质,从根本上防止了纳米铁粒子的氧化,而且这些聚合物材料抗氧化,对氯代有机物污染物有很好的选择性,并能够直接注入受污染的地下水环境或作为 PRB 的填充材料,操作相对简便,应用前景十分广阔.

本实验采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆制备出纳米铁粒子,主要目的是考察此包覆型纳米铁的稳定性及对 TCE 的还原脱氯作用,并研究了不同初始浓度纳米铁对 TCE 的去除效果、反应动力学以及反应机制,以期为地下水中 TCE 的原位修复提供参考.

1 材料与方法

1.1 W/O 微乳体系的配制

以十六烷基三甲基溴化铵 CTAB(分析纯,天大科威公司)为表面活性剂,正丁醇(分析纯,天津化学试剂厂)为助表面活性剂,用异辛烷(分析纯,天津化学试剂厂)为油相,以 0.05 mol·L⁻¹ FeSO₄·7H₂O (99.0%~101.0%,沈阳市试剂三厂)溶液 10 mL 和 0.1 mol·L⁻¹ KBH₄(96%,南开大学精细化学实验厂)水溶液 10 mL 为水相分别配制微乳体系 A、B,然后再分别向其中加入单体甲基丙烯酸甲酯 MMA(分析纯,北京化工厂)2 mL 和引发剂偶氮二异丁腈 AIBN(分析纯,北京化工厂)0.02 g,见表 1.

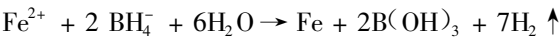
表 1 微乳体系的组成

Table 1 Compositions of microemulsions system

组分	表面活性剂相	油相	水相
微乳体系 A	CTAB + 正丁醇	异辛烷	0.05 mol·L ⁻¹ FeSO ₄ ·7H ₂ O 溶液
微乳体系 B	CTAB + 正丁醇	异辛烷	0.1 mol·L ⁻¹ KBH ₄ 溶液
质量分数/%	28	41	31

1.2 微乳包覆型纳米铁制备

将 A、B 两微乳体系在高纯氩气(99.99%,天津工业气体有限公司)的保护下迅速混合于圆底烧瓶中,乳液立刻变成黑色,电动搅拌(2 000 r·min⁻¹) 30 min,反应如下:



然后 65℃ 水浴加热回流 4 h,对所制备的纳米铁进行包覆,最后用磁铁分离黑色产物,分别用去离子水、无水乙醇洗涤数次,在氩气的保护下烘干,即得所需微乳法包覆后的纳米铁粒子.

1.3 产物测试及表征

用吸管从反应器中取少量溶液,密封保存在小试管中,表征时将溶液滴在铜网上,利用 TEM (PhilipsEM400ST,荷兰 FEI 公司)对 Fe 粒子包覆前后的粒度、形貌进行分析.对烘干后的黑色固体(整个操作过程在氮气保护下进行)用 X 射线衍射仪(D/MAX-2500,日本理学)进行 XRD 谱测定,测定条件为 CuKα,40 kV.

1.4 纳米铁脱氯试验

纳米铁的称量、转移均在无氧环境中进行,所有容器、溶液在使用前均用氩气吹脱除氧,在氩气保护下使用真空线(S691656,美国 Synthware 玻璃仪器公司)来完成溶液转移.

反应在 100 mL 血浆瓶中进行,血浆瓶中注满 10 mg·L⁻¹的 TCE 溶液,将纳米铁加入其中,不调节 pH,用带聚四氟乙烯膜的瓶塞将瓶口密封好,塞好瓶塞.反应瓶避光,在室温下于气浴恒温振荡器(THZ-82 B,北京沃德公司)中振荡反应,转速为 250 r·min⁻¹.间隔一定时间取水样,以正己烷萃取水样中的 TCE,于气相色谱仪(Agilent 6820,上海安捷伦公司)上进行测定^[14].同时进行用普通的液相法和微乳液法制备纳米铁的对比试验.

2 结果与讨论

2.1 产物 TEM 分析结果

由图 1(a)可见,纳米铁粒子粒径大小较为均匀.单个纳米铁粒子的外表为球形,其粒径约 80~90 nm.图 1(b)为包覆型纳米铁粒子,与包覆前纳米铁相比,包覆后纳米铁粒子粒径稍微变大,外面有一包覆层.

2.2 XRD 结果

图 2 为所制备纳米铁粒子样品的 XRD 谱图.在 30°~80°的 2θ 角度内,样品在 44.75°时出现了明显的衍射峰,对应于体心立方 α-Fe 的(110)衍射($d = 0.2027 \text{ nm}$),同时还出现了与体心立方 α-Fe 的(200)衍射($d = 0.1433 \text{ nm}$)接近的 65.16°衍射,可知所得到的粒子主要为 α-Fe.

2.3 不同方法制备纳米铁去除 TCE 效果比较

试验采用 TCE 浓度为 10 mg·L⁻¹的溶液,每个反应瓶中加入浓度为 175 mg·L⁻¹制备的纳米铁进行降解反应,在相同条件下采用液相法制备纳米铁^[15]、微乳液法制备的纳米铁^[16]与微乳包覆法制备的纳米铁进行脱氯对比试验,结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出,微乳包覆法、微乳液法及普通

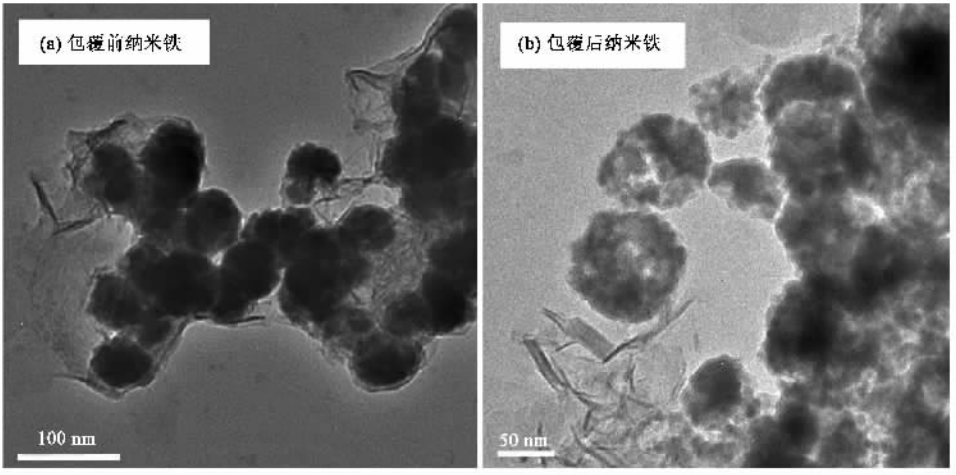


图 1 包覆前后纳米铁透射电镜图

Fig.1 TEM spectra of nanoscale iron particles before and after coated

液相法制备的纳米铁对 TCE 的去除效果相差不大, 在反应 700 h 后,TCE 的去除率都达到了 90% .但是 3 种方法制备的纳米铁的稳定效果不同, 见表 2.

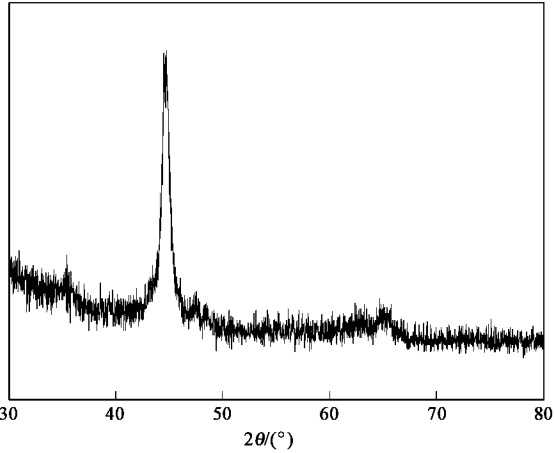


图 2 纳米铁的 XRD 衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction(XRD) pattern of nanoscale iron particles

表 2 不同方法制备纳米铁比较

Table 2 Comparisons of nanoscale iron particles by different preparations		
制备方法	纳米铁粒径/nm	空气中稳定性
普通液相法	80 左右	迅速自燃,有火花生成
微乳液法	40~50	迅速自燃,有火花生成
微乳包覆法	80~90	不自燃,能在空气中稳定存在 7 d

微乳包覆法制备的纳米铁与 TCE 的反应体系中,TCE 和包覆层材料 PMMA 都是有机物,根据“相似相溶”原理,TCE 易被 PMMA 吸附,通过传质作用,TCE 到达纳米铁表面,被纳米铁降解还原,而且包覆型纳米铁与普通纳米铁相比,由于其独特的核壳结构,所以对环境的变

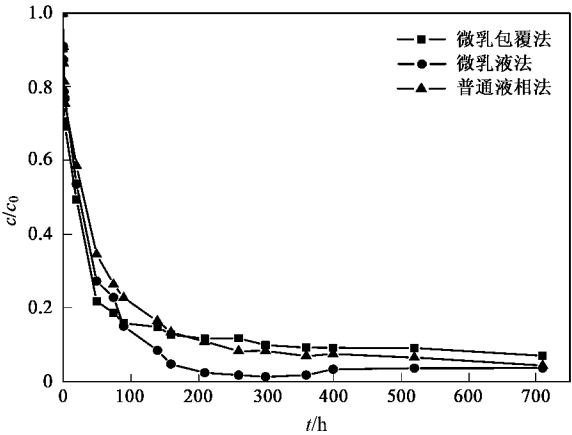


图 3 不同方法制备纳米铁降解 TCE 的比较

Fig.3 Reaction of TCE with nanoscale iron particles by different preparations

响等)有更好的适应性. 根据空白对照实验,TCE 的其他损失(光解、瓶壁吸附、挥发)可以忽略不计. 反应完毕后,用丙酮萃取纳米铁吸附的 TCE,测得 TCE 占加入量的 0.4%,可以认为 TCE 大部分与纳米铁反应.

2.4 纳米铁浓度对脱氯反应的影响

在初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 TCE 溶液中投加不同质量的纳米铁,对 TCE 进行降解处理,得到速率曲线见图 4. 从中可以看出,不同质量浓度的纳米铁与 TCE 反应,表现出相似的反应趋势.

在反应的最初 20 h 内,TCE 的降解速度较快,此后降解速率趋缓. 这是因为,纳米铁的比表面积大,具有较强的表面吸附能力,致使反应初期纳米铁对 TCE 的吸附速率远远超过纳米铁与 TCE 的反应速率. 从图 4 还可以看出,反应 300 h 后,最低的 TCE

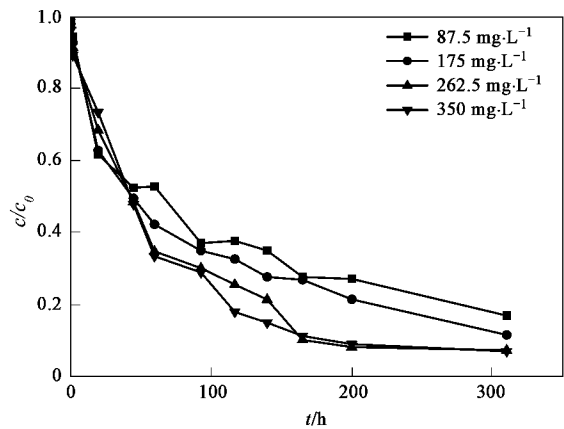


图 4 不同质量浓度纳米铁与 TCE 反应的效果

Fig.4 Reaction of TCE with different initial nanoscale iron particles concentration

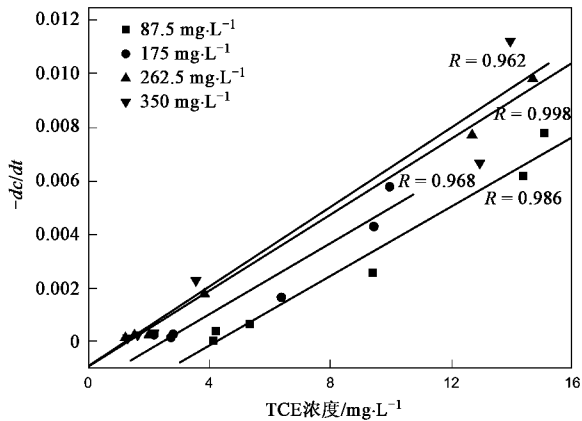


图 5 不同初始浓度下 $-dc/dt$ 与 c 的关系

Fig.5 Relationship between $-dc/dt$ and c under different nanoscale iron particles initial concentration

去除率也将近 80%，最高达 90%。

2.5 反应动力学分析

纳米铁与 TCE 溶液的反应是在纳米铁表面进行的多相表面反应. 大多数表面反应过程可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述^[17].

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{Kbc}{1 + bc}$$

式中, v 表示反应速率; K 表示固体表面的反应速率常数; b 表示吸附常数.

当反应物浓度很低时, $bc \ll 1$, 上式可以简化为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kbc = kc$$

式中, $k = Kb$, 此时, 反应简化为准一级反应. 以图 4 中数据, 分别求出 $-dc/dt$ 的值, 然后再以 $-dc/dt$ 对 c 作图, 两者成线性关系, 斜率 k 即为表观速率常数 k_{obs} .

由图 5 可以看出 $-dc/dt$ 与 c 呈较好的线性关系, 可见纳米铁对 TCE 的还原过程符合准一级反应动力学. 同时从图 5 中也可得出 k_{obs} 的值, 当纳米铁浓度为 87.5、175、262.5、350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 k_{obs} 值分别为 6.49×10^{-4} 、 6.64×10^{-4} 、 7.10×10^{-4} 、 $7.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. 可以认为 k_{obs} 随纳米铁浓度的增大而增大. 因为随着纳米铁投加量的增大, 溶液中纳米铁的比表面积也增大, 吸附和反应活性位增多, 因而反应速率加快. 以表观速率常数 k_{obs} 对纳米铁浓度作线性拟合, 结果见图 6.

图 6 表明, k_{obs} 与纳米铁浓度呈现良好的线性相关性, 因此 k_{obs} 与纳米铁浓度成正比. Gillham 等^[18]采用零价铁还原卤代脂肪族化合物时发现, k_{obs} 与铁的

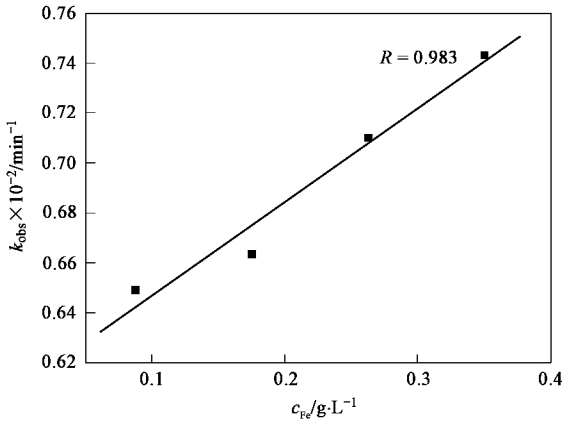


图 6 k_{obs} 与纳米铁质量浓度的关系

Fig.6 Relationship between k_{obs} and nanoscale iron particles initial concentration

表面积浓度(单位体积反应液中鉄的表面积, 单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$)成正比, 即:

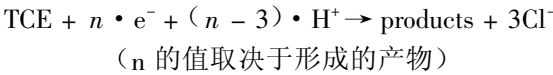
$$k_{\text{obs}} = kP_a = ka_s \rho_m$$

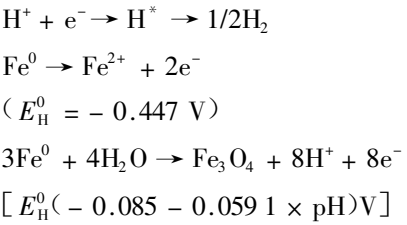
式中, k 表示比例常数; P_a 表示鉄的表面积浓度 ($\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$); a_s 表示鉄的比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); ρ_m 表示鉄的质量浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

因为鉄的比表面积 a_s 是一定值, 所以 ka_s 是常数, 即 k_{obs} 与鉄的浓度 ρ_m 成正比. 因此本研究的结论与 Gillham 等的结论是一致的.

2.6 反应机制研究

纳米鉄降解氯代有机物如 TCE 的化学机制已有广泛的研究. 对于 TCE 和纳米鉄的反应在下面 4 个式中列出^[19].





当 TCE 浓度为 10 mg·L⁻¹ 时,假设 TCE 全部降解为烃类物质,理论上 Cl⁻ 的生成量为 8.10 mg·L⁻¹,反应结束后,用离子色谱(DX-100,德国

DIONEX 公司)测得 Cl⁻ 的浓度为 7.38 mg·L⁻¹ 氯离子的释放率为 91.11%,结果表明降解产物中除了烃类物质外,还含有其他的含氯产物,为了确定这些产物,对最后的降解产物进行鉴定,经过与标准样品对照,发现溶液里存在少量的 1,1-二氯乙烯(1,1-DCE),而氯乙烯(VC)的量极少,无法检测,如图 7(b)所示,这与 Sivavec 等^[20]的研究结果相符.根据有关报道^[21,22],TCE 的降解产物主要为乙烯、乙烷,同时还有其他少量的含氯产物,如二氯乙烯和氯乙烯.

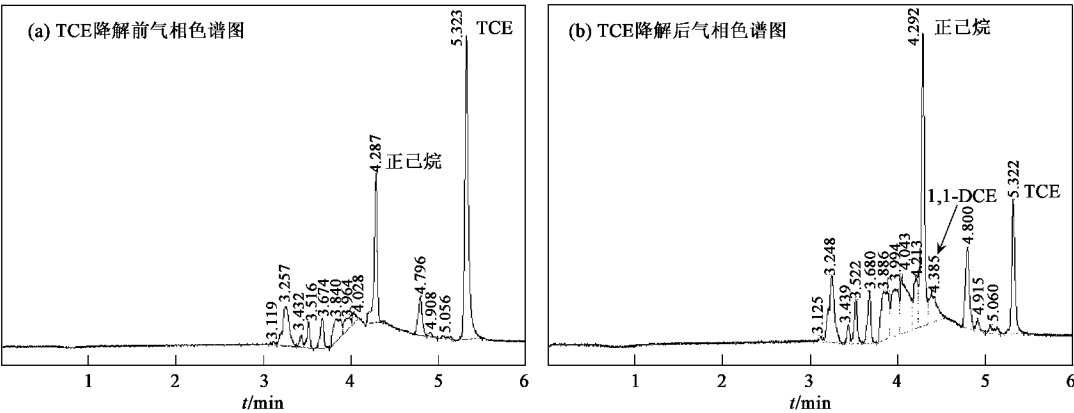


图 7 TCE 经纳米铁降解前后的气相色谱图

Fig. 7 GC image of products before and after the reaction of TCE with nanoscale iron particles

纳米铁通常认为氧化成 Fe²⁺,但是在 pH 值高于 6.1 的时候,从热力学上讲 Fe⁰/Fe₃O₄ 的反应比 Fe⁰/Fe²⁺ 的反应更容易发生.反应结束后测溶液的 pH 为 6.5,故按照热力学定律,氧化半反应应按 3Fe⁰ + 4H₂O → Fe₃O₄ + 8H⁺ + 8e⁻ 进行,即纳米铁氧化成 Fe₃O₄ 给出电子,TCE 和 H⁺ 得到电子.由图 8 反应后的纳米铁 XRD 图谱可以看出,存在 Fe₃O₄、Fe₂O₃ 的

特征衍射峰.最近研究结果表明在地下水条件下,在 Fe⁰/Fe 氧化物界面上形成磁铁矿(Fe₃O₄),而 Fe 氧化物/H₂O 的界面上生成赤铁矿(Fe₂O₃)^[23-25].TCE 降解反应是在无氧、遮光条件下的水中进行,与地下水的环境、条件基本类似,因而在 XRD 图谱中既存在 Fe₃O₄ 的特征衍射峰,同时也存在 Fe₂O₃ 的特征衍射峰.

图 9 为纳米铁与 TCE 反应的一个模型图.在水溶液中,TCE 被吸附到纳米铁表面的反应活性位上,纳米铁反应给出电子,在纳米铁表面生成 Fe₃O₄,在水和 Fe₃O₄ 界面上生成 Fe₂O₃,TCE 得到电子降解,生成乙烯、乙烷,同时也有少量的其他含氯产物.

3 结论

(1)利用微乳包覆法合成了规则球状体心立方结构的 α-Fe 纳米颗粒,平均粒径 80 nm 左右.

(2)微乳包覆法以及普通液相法、微乳液法制备的纳米铁对 TCE 去除效率相差不大,但微乳包覆法制备的纳米铁能在空气中稳定存在 7 d,而普通液相法和微乳液法制备的纳米铁在空气中迅速自燃.

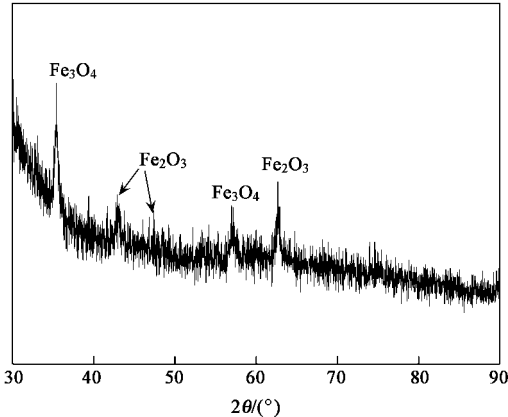


图 8 纳米铁反应后的 XRD 衍射图谱

Fig. 8 X-ray diffraction (XRD) pattern of nanoscale iron particles after reaction

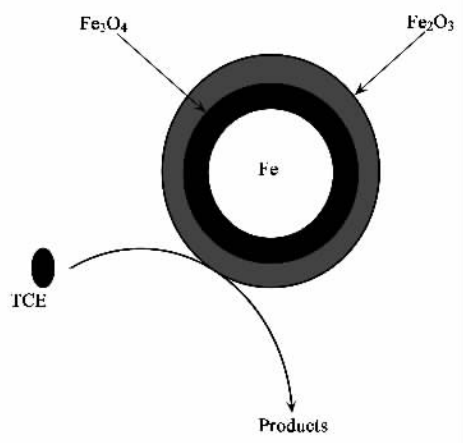


图9 纳米铁与 TCE 反应的模型图

Fig.9 Conceptual model of reaction between TCE solution and nanoscale iron particles

(3) 根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型, 将 TCE 的降解反应简化为准一级反应动力学, 作图可以看出 $-dc/dt$ 与 c 呈较好的线性关系, 故纳米铁对 TCE 的还原过程符合准一级反应动力学. 纳米铁质量浓度为 87.5、175、262.5、350 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 k_{obs} 值分别为 6.49×10^{-4} 、 6.64×10^{-4} 、 7.10×10^{-4} 、 $7.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 所以 k_{obs} 与纳米铁质量浓度成正比.

(4) 纳米铁与 TCE 反应, 纳米铁失电子, 在纳米铁表面生成 Fe_3O_4 , 在水和 Fe_3O_4 界面上生成 Fe_2O_3 , TCE 得电子降解, 主要生成乙烯、乙烷, 同时也有少量的其他含氯产物.

参考文献:

- [1] 何小娟, 刘菲, 黄园英, 等. 利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验[J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 139-142.
- [2] Mackay D M, Cherry J A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation[J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**(6): 630-636.
- [3] 吴德礼, 王红武, 马鲁铭. Ag/Fe 催化还原体系处理水中氯代烃的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1802-1807.
- [4] Doong R A, Lai Y L. Effect of metal ions and humic acid on the dechlorination of tetrachloroethylene by zerovalent iron [J]. Chemosphere, 2006, **64**(3): 371-378.
- [5] Li Z H, Willms C, Alley J, et al. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant-A column study[J]. Water Research, 2006, **40**(20): 3811-3819.
- [6] Richard L, Leen B, Brigitte B. Batch-test study on the dechlorination of 1, 1, 1-trichloroethane in contaminated aquifer material by zerovalent iron[J]. Contam Hydrol, 2004, **74**(2): 133-144.
- [7] Beitinger E. Permeable treatment walls-design, construction and cost. NATO/CCMS pilot study 1998 Special Session, Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers[R]. USA: EPA, 1998. 6-16.
- [8] Rong M Z, Zhang M Q, Wang H B, et al. Surface modification of

magnetic metal nanoparticles and its influence on the performance of polymer composites[J]. Journal of Polymer Science(Part B): polymer physics, 2003, **41**(10): 1070-1084.

- [9] Dale L H, Eugene L V, James E. Synthesis of highly magnetic iron nanoparticles suitable for field structuring using a β -diketone surfactant[J]. Magnetism and Magnetic Materials, 2004, **278**(3): 311-316.
- [10] Kataby G, Cojocaru M. Coating carboxylic acids on amorphous iron nanoparticles[J]. Langmuir, 1999, **15**(5): 1703-1708.
- [11] Ramos J, Millan A, Palacio F. Production of magnetic nanoparticles in a polyvinylpyridine matrix[J]. Polymer, 2000, **41**(24): 8461-8464.
- [12] Khan A K, Ray B C, Dolui S K. Preparation of core-shell emulsion polymer and optimization of shell composition with respect to opacity of paint film[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, **62**(1): 65-70.
- [13] Yoshinari T, Hiroshi Y, Hideo K. Preparation of PCM microcapsules by using oil absorbable polymer particles[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **301**(1): 41-47.
- [14] 杨宏斌, 童张法, 金朝晖, 等. 正己烷萃取-气相色谱法快速测定水中三氯乙烯[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(4): 37-39.
- [15] Cheng R, Wang J L, Zhang W X. Comparison of reductive dechlorination of *p*-chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe^0 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(2): 334-339.
- [16] Andrey J Z, Jackie Y Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion[J]. Nature, 2000, **403**(6): 65-68.
- [17] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 251-256.
- [18] Gillham R W, O' Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-iron [J]. Ground Water, 1994, **32**(6): 958-967.
- [19] Liu Y Q, Lowry G V. Effect of particle age (Fe^0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(19): 6085-6090.
- [20] Sivavec T M, Horney D P. Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal [A]. In: 208th National Meeting [C]. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. 695.
- [21] Liu Y Q, Choi H. Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron[J]. Chem Mater, 2005, **17**(21): 5315-5322.
- [22] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 [J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(1): 66-71.
- [23] Ritter K, Odziemkowski M S, Gillham R W. An *in situ* study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology[J]. Contam Hydrol, 2002, **55**(2): 87-111.
- [24] Odziemkowski M S, Simpraga R P. Distribution of oxides on iron materials used for remediation of organic groundwater contaminants-implications for hydrogen evolution reactions[J]. Can J Chem, 2004, **82**(10): 1495-1506.
- [25] Kohn T, Livi J T, Roberts A L, et al. Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: corrosion product development[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(8): 2867-2879.