

纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系对溶液中 PCB77 的降解研究

王 寅¹, 陈倩倩¹, 司友斌^{1*}, 司雄元^{1,2}

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2.安徽农业大学生物技术中心, 合肥 230036)

摘 要:研究了纳米 Fe^0 与纳米 Fe_3O_4 单一与复合体系对溶液中 PCB77 的降解动力学, 以及影响降解效率的不同因素。结果表明, 投加纳米 Fe^0 对 PCB77 有显著的降解效果, 反应 240 min 后 PCB77 残留率为 8.94%; 投加纳米 Fe^0 同时配以不同比例的纳米 Fe_3O_4 能明显影响 PCB77 的降解速率, 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 投加比例为 1:0.1、1:0.2 和 1:1 时, PCB77 的残留率分别为 6.46%、10.23% 和 38.20%。溶液 pH 对纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系降解 PCB77 具有较大的影响, 当溶液 pH 为 6.8 时, 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系降解 PCB77 的效果最好。纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系对 PCB77 的降解是一个还原脱氯的过程, 随着 PCB77 残留率的减小, 氯离子浓度不断增大, 同时反应体系中氧化还原电位不断降低。研究结果将为环境中残留 PCBs 提供一种高效去除方法, 并为 PCBs 污染水体和土壤的修复提供理论依据。

关键词: 纳米 Fe^0 ; 纳米 Fe_3O_4 ; PCB77; 降解动力学

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2012)03-0523-07

Degradation Kinetics of PCB77 in Aqueous Solution by Nanometer-sized Fe^0 and Fe_3O_4 System

WANG Yin¹, CHEN Qian-qian¹, SI You-bin^{1*}, SI Xiong-yuan^{1,2}

(1.School of Resources and Environmental Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2.Biotechnology Center of Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: The degradation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) by nanometer-sized Fe^0 , Fe_3O_4 system and different factors that affected the degradation efficiency were studied. The results showed that nanometer-sized Fe^0 could degrade PCB77 in aqueous solution efficiently. When the initial concentration of PCB77 was $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the dose of nanometer-sized Fe^0 was $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the residual rate of PCB77 in aqueous solution was 8.94% after 240 minutes. Different doses of nanometer-sized Fe^0 and Fe_3O_4 could influence the PCB77 degradation rate significantly. When the nanometer-sized $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ dosing ratios were 1:0.1, 1:0.2 and 1:1, residual rates of PCB77 in aqueous solution were 6.46%, 10.23% and 38.20%, respectively. The solution pH also had a great influence on PCB77 degradation by nanometer-sized Fe^0 and Fe_3O_4 system. From our experiments when the pH value was 6.8, degradation efficiency of PCB77 by nanometer-sized Fe^0 and Fe_3O_4 system was highest among different pH condition. Degradation of PCB77 by nanometer-sized Fe^0 and Fe_3O_4 system was a dechlorination process and the chlorion concentration increased with the decreasing residual rate of PCB77. Meanwhile, oxidation-reduction potential was declined accordingly. The research will not only provide an efficient method for removing residual PCBs in the environment, but also support the restoration theory of PCBs contaminated soil and water.

Keywords: nanometer-sized Fe^0 ; nanometer-sized Fe_3O_4 ; 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl; degradation dynamics

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控名单的 12 种持久性有机污染物 (persistent organic

pollutants, 简称 POPs) 中就包括多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, 简称 PCBs)。多氯联苯是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物, 它是一种具有强烈毒性和致癌、致畸、致突变作用的物质^[1]。从 Schmidt 和 Schults 于 1881 年首次成功合成 PCBs 至今, 人工合成的 PCBs 类化合物已多达 209 种^[2]。我国于 1965 年开始生产多氯联苯, 大多数生产厂于 1974

收稿日期: 2011-07-09

基金项目: 国家“973”计划 (2007CB936604); 国家自然科学基金 (40971182)

作者简介: 王 寅 (1986—), 男, 安徽淮南人, 硕士研究生, 研究方向为环境污染防治。E-mail: wangy2004@sina.com

* 通讯作者: 司友斌 E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn

年底停产,到 20 世纪 80 年代初基本已停止生产,估计历年累计产量近 10 000 t,其中三氯联苯产量在 9 000 t 左右,主要用于电力电容器的浸渍剂;五氯联苯产量在 1 000 t 左右,主要用作油漆等工业产品的添加剂^[3]。据刘耕耘^[4]、谢海赉^[5]等研究表明,在我国东北、华北、华南甚至西北等地区,都发现了土壤中 PCBs 的污染现象。因此,我国的多氯联苯污染现状不容乐观。

由于 PCBs 具有难降解、毒性强等特征,近几年来已逐渐成为全球性环境问题,其处理和处置方法成为国内外研究的热点^[6-7]。多氯联苯的处理处置方法主要可以分为封存、高温处理、化学处理及生物降解等方法,其中化学方法具有快速、高效和经济等特点,对其研究较多^[8]。20 世纪 80 年代,美国科学家 Sweeny^[9]首次报道了用金属铁还原氯代脂肪烃的稀溶液,从此零价铁颗粒作为一种有效的脱卤还原剂受到人们的关注。利用零价金属还原脱氯降解多氯联苯,具有简单、有效和成本低的特点,目前国内外在该领域已经开展了一些工作^[10-13]。周红艺^[14]、陈颖敏^[15]、全燮^[16]等研究表明,钯、镍等零价金属与零价铁反应生成的化合物对多氯联苯具有较强的降解效果。但其方法存在一定的弊端,如化合物合成条件苛刻、金属材料稀缺价格昂贵、修复成本高等。

从浙江台州某废弃变压器厂采集的 PCBs 污染土壤样品,经过气相色谱检测分析表明,PCBs 质量分数为 $23.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中 PCB77 的质量分数高达 $7.169 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。PCB77,结构式如图 1 所示,化学名称 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl,毒性当量因子 TEF 值为 0.000 5,在人体含量较高,是极易危害人体的 PCBs 之一^[17]。

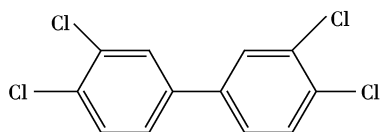


图 1 PCB77 化学结构式

Figure 1 Chemical structure of PCB77

本实验选择 PCB77 为研究对象,利用具有高活性的纳米 Fe^0 和纳米 Fe_3O_4 ,研究其单一或复合体系对水溶液中 PCB77 的降解动力学,以及影响降解效率的不同因素,为环境中残留的 PCBs 提供一种高效去除方法,并为受到 PCBs 污染水体和土壤的修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

纳米 Fe^0 粉,由中国科学院合肥物质研究所提供;纳米 Fe_3O_4 (>99%),购自南京埃普瑞纳米材料有限公司;PCB77 (>99.9%)标准品,购自美国 AccuStandard 有限责任公司;实验所用其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器设备

扫描电子显微镜(S-4800,日本日立公司);气相色谱仪(GC-2010C,日本岛津公司);pH 计(雷磁 PHS-3C,上海精科公司);pH 复合电极(雷磁 E-201-C 型,上海精科公司);铂电极(雷磁 213 型,上海精科公司);甘汞参比电极(雷磁 217 型,上海精科公司);氯离子选择电极(雷磁 pCl-1 型,上海精科公司);台式恒温振荡箱(CHA-S,江苏金坛亿通公司);超声波仪(SB25-120,浙江宁波新芝生物科技股份有限公司);分析天平(ALC-110.4,美国爱科勒公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 降解 PCB77 的动力学

以带有聚四氟乙烯密封垫的玻璃离心管为反应容器,每个容器中分别加入 20 mL PCB77 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 6.8 的乙酸铵缓冲溶液,固定纳米 Fe^0 的投加量为 0.100 0 g,按照 $\text{Fe}^0:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (W:W) 的投加比例依次为 0:0、1:0、1:0.1、1:0.2、1:1 分别向各反应容器中投加纳米 Fe_3O_4 ,即投加纳米 Fe_3O_4 的量依次为 0、0、0.010 0、0.020 0 g 及 0.100 0 g,其中纳米 $\text{Fe}^0:\text{Fe}_3\text{O}_4=0:0$ 即为空白对照,每组实验设置 3 个重复。玻璃离心管密封后放入恒温振荡箱中反应,振荡速率 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度 25°C ,分别在实验开始后的第 10、30、60、90、120、240 min 取样。取样后用 10 mL 正己烷萃取,过无水硫酸钠硅胶层析柱,重复 2 次,收集滤液定容至 25 mL 容量瓶中,待测。

1.3.2 溶液 pH 对纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系降解 PCB77 的影响

以带有聚四氟乙烯密封垫的玻璃离心管为反应容器,固定纳米 Fe^0 的投加量为 0.100 0 g,按照 $\text{Fe}^0:\text{Fe}_3\text{O}_4$ (W:W) 的投加比例 1:0.1 分别向反应容器中投加纳米 Fe_3O_4 ,即投加纳米 Fe_3O_4 的量为 0.010 0 g,然后添加 20 mL PCB77 初始浓度均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同 pH 值缓冲溶液,分别为醋酸-醋酸钠缓冲液(pH 4.5)、乙酸铵缓冲液(pH 6.8)、硼酸-氯化钾缓冲液(pH 9.0)。其余条件同 1.3.1。

1.4 样品分析与数据处理

1.4.1 样品分析

采用气相色谱法测定样品中的 PCB77, GC 的色谱条件为^[18-20]: OV-1701 毛细管色谱柱 (30 m×0.53 mm×1.0 μm); 汽化室温度 270 ℃; 柱温 250 ℃; ECD 检测器温度 280 ℃; 电源 1 nA; 载气为高纯 N₂ (纯度 ≥99.999%), 流速 10 mL·min⁻¹; 分流进样, 分流比为 30:1; 进样体积 2 μL。

样品中氯离子浓度的检测采用电极法, 氧化还原电位的测定参照行业标准电位测定法 (SL94—1994)。

1.4.2 数据处理

PCB77 的残留率 $Y(\%)$ 由下式计算:

$$Y = C_t / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

PCB77 的降解过程用一级动力学方程拟合:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

降解半衰期的表达式:

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (3)$$

式中: C_t 为 t 时刻检测出的反应溶液中 PCB77 的浓度, mg·L⁻¹; C_0 为反应溶液中 PCB77 的初始浓度, mg·L⁻¹; k 为一级反应速率常数, min⁻¹; t 为反应时间, min; $t_{1/2}$ 为 PCB77 的降解半衰期, min。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe⁰、纳米 Fe₃O₄ 的 SEM 表征

纳米 Fe⁰、纳米 Fe₃O₄ 的扫描电镜 (SEM) 测定结果见图 2、图 3。

纳米 Fe⁰ 的粉体形貌为片状结构, 片厚度 ≤100 nm, 片径 2~10 μm, 粒径介于纳米级和微米级之间, 比表面积 4.71 m²·g⁻¹; 纳米 Fe₃O₄ 材料为尖晶立方体结构, 平均粒径为 10~20 nm, 比表面积为 37.2 m²·g⁻¹。

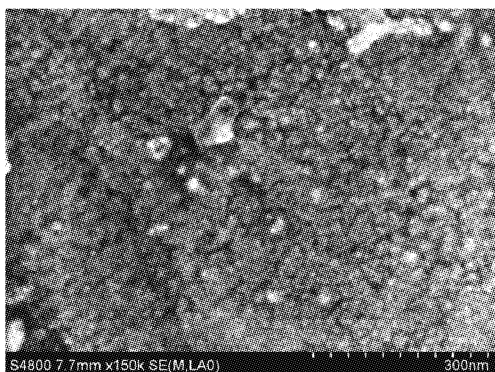


图2 纳米 Fe⁰ 的扫描电镜图

Figure 2 SEM image of the nanometer-sized Fe⁰

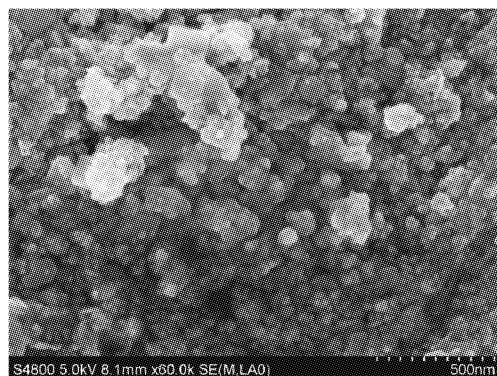


图3 纳米 Fe₃O₄ 的扫描电镜图

Figure 3 SEM image of the nanometer-sized Fe₃O₄

2.2 纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 降解 PCB77 的动力学

当 PCB77 初始浓度为 5 mg·L⁻¹、溶液 pH 6.8 时, 纳米 Fe⁰ 及不同配比纳米 Fe₃O₄ 作用下 PCB77 的降解动力学如图 4 所示。

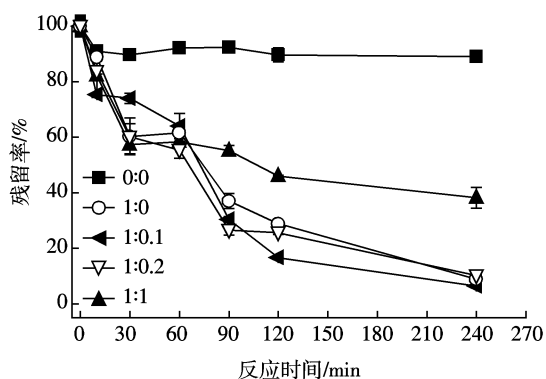


图4 不同比例纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 降解 PCB77 的动力学

Figure 4 Kinetics of PCB77 degradation by different proportions of nanometer-sized Fe⁰ and Fe₃O₄

图 4 表明, 没有投加纳米材料的对照组, PCB77 的残留率基本无变化; 投加纳米 Fe⁰ 对 PCB77 有显著的降解效果, 反应 240 min 时 PCB77 残留率为 8.94%; 投加纳米 Fe⁰ 同时配以不同比例的纳米 Fe₃O₄ 能明显影响 PCB77 的降解率, 纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 投加比例为 1:0.1、1:0.2 和 1:1 时 PCB77 的残留率分别为 6.46%、10.23% 和 38.20%, 即添加少量纳米 Fe₃O₄ 可以有效促进纳米 Fe⁰ 对 PCB77 的降解, 添加过多则阻碍纳米 Fe⁰ 对 PCB77 的降解。

用一级动力学方程拟合不同投加比例的纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 对 PCB77 的降解数据, 如表 1 所示。

表 1 表明, 没有投加纳米材料的对照组, PCB77 降解速率常数最小, 数值为 0.000 3 min⁻¹; 仅投加纳米 Fe⁰ 的实验组, PCB77 降解速率常数是 0.009 9 min⁻¹;

纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 投加比例为 1:0.1、1:0.2 和 1:1 时, PCB77 降解速率常数分别为 0.011 8、0.009 4、0.003 5 min⁻¹。PCB77 降解速率常数最大的是纳米 Fe⁰ 与纳米 Fe₃O₄ 投加比例为 1:0.1, 即纳米 Fe⁰ 与纳米 Fe₃O₄ 投加量分别为 0.100 0、0.010 0 g。

表 1 不同比例纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 降解 PCB77 一级动力学方程

Table 1 The first-order kinetics equation of PCB77 by nanometer-sized Fe⁰ and Fe₃O₄

投加比例 Fe ⁰ :Fe ₃ O ₄	动力学方程	速率常数 k/min^{-1}	r	$t_{1/2}/\text{min}$
0:0	$y=93.868e^{-0.0003x}$	0.0003 ± 0	0.554	2 310.0
1:0	$y=95.685e^{-0.0099x}$	0.0099 ± 0.0003	0.993	70.0
1:0.1	$y=96.071e^{-0.0118x}$	0.0118 ± 0.0001	0.979	58.7
1:0.2	$y=86.077e^{-0.0094x}$	0.0094 ± 0.0001	0.977	73.7
1:1	$y=78.302e^{-0.0035x}$	0.0035 ± 0.0001	0.881	198.0

表 1 中, 计算出的不同投加比例纳米材料降解 PCB77 的半衰期有很大的差异。对照组中 PCB77 的降解半衰期为 2 310.0 min, 纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 投加比例为 1:0、1:0.2、1:1 时的半衰期分别为 70.0、73.7、198.0 min。PCB77 降解半衰期最短的是纳米材料投加比例 Fe⁰:Fe₃O₄ (W:W)=1:0.1, 其数值为 58.7 min。由此可见, 纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系可以明显缩短 PCB77 在溶液中的降解半衰期。

综上所述, 投加纳米 Fe⁰、纳米 Fe₃O₄ 的溶液其降解 PCB77 的效果明显优于不投加纳米材料的溶液, 且当纳米 Fe⁰、纳米 Fe₃O₄ 的投加比例为 1:0.1 时, 其降解效果最佳。

2.3 溶液 pH 对纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系降解 PCB77 的影响

PCB77 初始浓度均为 5 mg·L⁻¹ 的不同 pH 缓冲溶液 (醋酸-醋酸钠缓冲液 pH=4.5、乙酸铵缓冲液 pH=6.8、硼酸-氯化钾缓冲液 pH=9.0) 条件下, 纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系降解 PCB77 的动力学曲线如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着反应时间的增加, 3 种不同 pH 中的 PCB77 残留率均逐渐降低。当缓冲溶液 pH 为 6.8 时, 反应体系反应 240 min 后, 溶液中 PCB77 的残留率最低, 仅为 6.46%。与此同时, 当缓冲溶液 pH 为 4.5 和 9.0 时, 反应体系的 PCB77 残留率分别为 21.88% 和 75.54%。3 种不同 pH 的反应体系均是在 60 min 至 90 min 之间降解动力学曲线的斜率最大, 即相比其他时间段, PCB77 在该时间段的降解最快。

用一级动力学方程拟合不同 pH 缓冲溶液条件

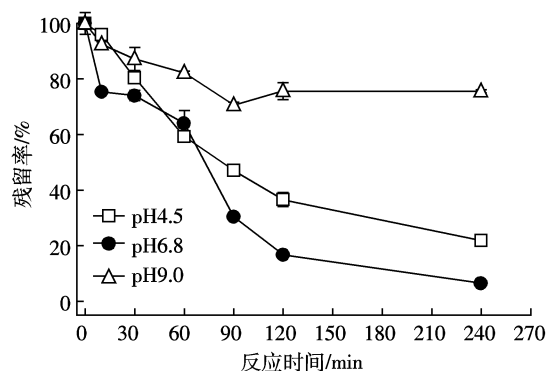


图 5 溶液 pH 对纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系降解 PCB77 的影响

Figure 5 Kinetics of PCB77 degradation by nanometer-sized Fe⁰ and Fe₃O₄ system in different pH

下纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系对 PCB77 的降解数据, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 降解速率常数最大的是 pH 6.8 的反应体系, 分别是 pH 4.5、pH 9.0 体系降解速率常数的 1.8、10.7 倍。3 种不同 pH 条件下 PCB77 的降解半衰期分别为 105.0 min (pH 4.5)、58.7 min (pH 6.8)、630.0 min (pH 9.0)。由此可见, 当反应体系的 pH 为 6.8 时, 纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系降解 PCB77 的效果最好, 过酸特别是过碱的环境条件不利于 PCB77 的降解。

表 2 不同 pH 条件下纳米 Fe⁰/Fe₃O₄ 复合体系降解 PCB77 的一级动力学方程

Table 2 The first-order kinetics equation of PCB77 degradation by nanometer-sized Fe⁰ and Fe₃O₄ system in different pH

pH	动力学方程	速率常数 k/min^{-1}	r	$t_{1/2}/\text{min}$
4.5	$y=93.783e^{-0.0066x}$	0.0066 ± 0.0002	0.982	105.0
6.8	$y=90.243e^{-0.0118x}$	0.0118 ± 0.0001	0.979	58.7
9.0	$y=96.071e^{-0.0011x}$	0.0011 ± 0.0000	0.729	630.0

2.4 反应体系中氯离子浓度变化

当 PCB77 初始浓度为 5 mg·L⁻¹、溶液 pH 6.8、纳米材料的投加比例为 Fe⁰:Fe₃O₄=1:0.1 (即纳米 Fe⁰、纳米 Fe₃O₄ 投加量分别为 0.100 0 g、0.010 0 g) 时, 按照 1.3.1 中条件反应, 测得反应体系中不同时间段的氯离子浓度, 如图 6 所示。

图 6 表明, 伴随着反应时间的增加, 反应体系溶液中氯离子浓度也在不断增大, 氯离子浓度由初始时的 0.119 8 μmol·L⁻¹ 增加到 240 min 后的 57.88 μmol·L⁻¹, 为初始时氯离子浓度的 483.2 倍。

推测反应体系溶液中的氯离子来源于 PCB77 的脱氯降解, 因此可以遵循氯离子浓度守恒原则计算出

对应的 PCB77 残留率,如图 6 所示。

图 6 中通过相关计算得出的 PCB77 的残留率曲线与图 5 中实际测得的 PCB77 残留率曲线基本相吻合,从而验证了实验中反应体系的氯离子确实来源于 PCB77 的降解,也证实了 PCB77 的降解过程是一个还原脱氯的过程。

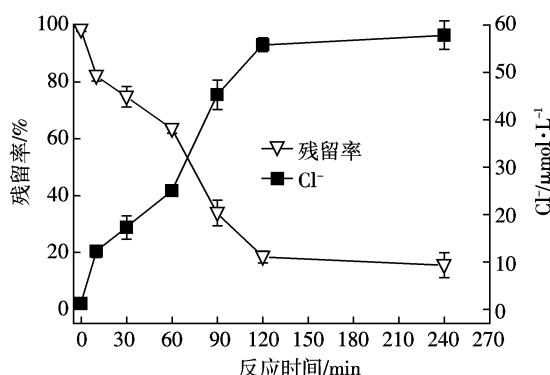


图 6 PCB77 残留率与氯离子浓度变化

Figure 6 The change curves of chlorion concentration and residual rate of PCB77

2.5 反应体系中氧化还原电位与 pH 变化

当 PCB77 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液 pH 6.8、纳米材料的投加比例为 $\text{Fe}^0:\text{Fe}_3\text{O}_4=1:0.1$ (即纳米 Fe^0 、纳米 Fe_3O_4 投加量分别为 0.1000 g 、 0.0100 g) 时,按照 1.3.1 中条件反应,测得反应体系中不同时间段的氧化还原电位以及 pH 变化,如图 7 所示。

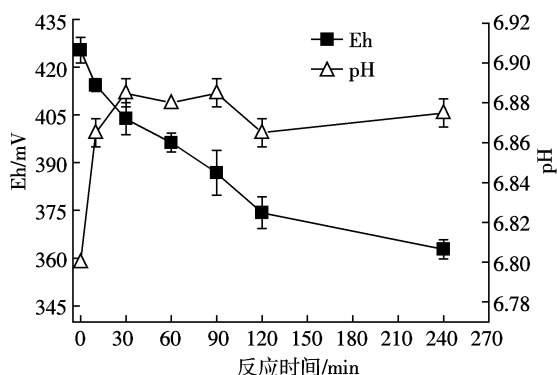


图 7 反应体系中氧化还原电位与 pH 变化

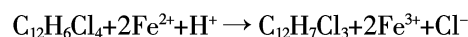
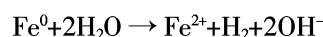
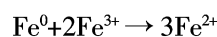
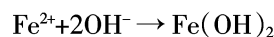
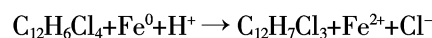
Figure 7 The change curves of oxidation-reduction potential and pH values in the reaction system

由图 7 可知,随着反应时间的逐渐增加,反应体系中氧化还原电位不断降低,即氧化能力逐渐减弱,而还原能力逐渐加强。初始时反应体系的氧化还原电位值为 $(425.3 \pm 4) \text{ mV}$,经过 240 min 反应时间后,反应体系的氧化还原电位值降为 $(362.8 \pm 3) \text{ mV}$ 。同时,随

着反应时间的增加,反应体系的 pH 除反应开始时稍许增加外,基本无变化,整个反应过程中 pH 值波动在 6.80~6.90 之间。

2.6 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系降解 PCB77 的反应机理

Weber E J 等^[21]研究表明,零价铁对有机氯化物的还原脱氯过程是一个消耗氢的过程,氢主要是由脱氯反应而消耗的。司雄元等^[22]研究表明,纳米 Fe 、 Si 体系降解 PCB77 也是一个还原脱氯反应。由图 6 同样可以说明,纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系对 PCB77 的降解也是一个还原脱氯的过程,反应体系中可能发生的主要反应如下:



Coelho 等^[23]研究表明, Fe^0 与 Fe_3O_4 结合后产生很高活性的电位转移。如上述反应式与图 8 所示,纳米 Fe^0 可与 PCB77 直接发生反应,使得 PCB77 脱氯降解;纳米 Fe^0 与纳米 Fe_3O_4 之间也可以发生表面化学反应,生成 Fe^{2+} 使得溶液中 Fe^{2+} 的浓度不断增加。同时,伴随着两种纳米材料间的化学反应,电子可以从纳米 Fe^0 中转移到纳米 Fe_3O_4 中,有助于反应生成的 Fe^{2+} 与 PCB77 反应,加速了 PCB77 的降解。然而,添加过量的纳米 Fe_3O_4 有可能使得过多的电子转移到纳米 Fe_3O_4 之中,导致 PCB77 的降解速率下降。因此两种纳米材料之间存在着一个合适的比例,此比例能够加速 PCB77 的脱氯降解,本实验得出最佳比例即为 $\text{Fe}^0:\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{W}:\text{W})=1:0.1$ 。

Fe^0 失去电子变为 Fe^{2+} ,其标准电极电位为 -0.44 V ; Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 失去电子变为 Fe^{3+} ,其标准电极电位为 $+0.77 \text{ V}$; Fe^0 与 Fe^{3+} 反应生成 Fe^{2+} ,其标准电极电位为 $+1.21 \text{ V}$;脱氯反应标准电极电位在中性环境条件

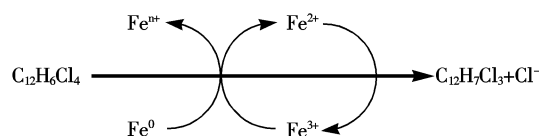


图 8 纳米 Fe^0 与纳米 Fe_3O_4 之间的相互作用及 PCB77 参与反应过程的示意图

Figure 8 Schematic representation of the interaction between nano zero-valent iron and Fe_3O_4 and a proposed reaction cycle of PCB77 participation

下范围为 +0.5~+1.5 V。由此可以推断, Fe^0 是降解 PCB77 的主要还原物质^[24-26]。

3 结论

(1) 纳米 Fe^0 对 PCB77 有显著的降解效果, 反应 240 min 时 PCB77 残留率为 8.94%; 投加纳米 Fe^0 同时配以不同比例的纳米 Fe_3O_4 能明显影响 PCB77 的降解速率, 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 投加比例为 1:0.1、1:0.2 和 1:1 时 PCB77 的残留率分别为 6.46%、10.23% 和 38.20%, 添加少量纳米 Fe_3O_4 可以有效促进纳米 Fe^0 对 PCB77 的降解。

(2) 溶液 pH 对纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系降解 PCB77 的影响较大, 反应体系 pH 为 6.8 时, 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系降解 PCB77 的效果最好。

(3) 纳米 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合体系对 PCB77 的降解是一个还原脱氯的过程, 随着 PCB77 残留率的减少, 氯离子浓度不断增大; 同时, 反应体系中氧化还原电位不断降低, 而 pH 则变化不大。

参考文献:

- [1] Abdul A S, Gibson T L, Ang C C, et al. Pilot test of in situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site [J]. *Ground Water*, 1992, 30(2):219-231.
- [2] 储少岗, 徐晓白, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J]. *环境科学学报*, 1995, 15(4):423-431.
CHU Shao-gang, XU Xiao-bai, TONG Yi-ping. Transport and distribution of polychlorinated biphenyls in a polluted area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1995, 15(4):423-431.
- [3] 金重阳, 杨国兴, 彭万寿. 多氯联苯(PCBs)的污染及无害化处理[J]. *环境保护科学*, 1990, 16(3):31-35.
JIN Chong-yang, YANG Guo-xing, PENG Wan-shou. PCBs pollution and harmless handling[J]. *Environmental Protection Science*, 1990, 16(3):31-35.
- [4] 刘耕耘, 陈左生, 史烨弘, 等. 北京土壤中的 PCBs 含量与组成[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(12):2013-2017.
LIU Geng-yun, CHEN Zuo-sheng, SHI Ye-hong, et al. The levels and compositions of PCBs in Beijing soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(12):2013-2017.
- [5] 谢海赞, 程金平, 胡晓芳, 等. 上海市某工业区表层土壤中 PCBs 分布特征研究[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2005, 38(4):7-11.
XIE Hai-yun, CHENG Jin-ping, HU Xiao-fang, et al. Polychlorinated biphenyls in industrial sites of Shanghai[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 2005, 38(4):7-11.
- [6] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*, 1994, 32(6):958-967.
- [7] 何娜, 李培军, 范淑秀, 等. 零价铁降解多氯联苯(PCBs)的生态学杂志, 2007, 26(5):749-753.
HE Na, LI Pei-jun, FAN Shu-xiu, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zero-valent metal[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2007, 26(5):749-753.
- [8] 吴文海, 徐杰. 多氯联苯降解方法研究进展[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2001, 22(2):203-205.
WU Wen-hai, XU Jie. Advance in dechlorination of polychlorinated biphenyls[J]. *Journal of Ningxia University(Natural Science Edition)*, 2001, 22(2):203-205.
- [9] Sweeny K H. Reductive degradation treatment of industrial and municipal wastewaters[C]//Proceedings of the Water Reuse Symposium, Washington D. C.:Theme, Water Reuse from Research to Application, American Water Works Association Research Foundation, 1979, 2:1487.
- [10] 刘菲, 汤鸣皋, 何小娟, 等. 零价铁降解水中氯代烃的实验室研究[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2002, 27(2):186-188.
LIU Fei, TANG Ming-gao, HE Xiao-juan, et al. Laboratory study of chlorinated hydrocarbons in drinking water using Fe^0 [J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2002, 27(2):186-188.
- [11] Chang Ming-Chin, Shu Hung-Yee, Hsieh Wen-Pin, et al. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated[J]. *J Air and Waste Manage Assoc*, 2005, 55:1200-1207.
- [12] Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:1118-1123.
- [13] 常春, 祝凌燕, 朱淑贞. 纳米零价铁对 γ -HCH 的降解效果及机理研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(2):167-173.
CHANG Chun, ZHU Ling-yan, ZHU Shu-zhen. Degradation efficiency and mechanisms of γ -hexachlorocyclohexane by nanoscale zero-valent iron particles[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(2):167-173.
- [14] 周红艺, 徐新华, 汪大翠. 钯/铁双金属对水中氯苯的催化脱氯研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2003, 37(3):345-349.
ZHOU Hong-yi, XU Xin-hua, WANG Da-hui. Catalytic dechlorination of chlorobenzene in water by Pd/Fe[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2003, 37(3):345-349.
- [15] 陈颖敏, 李静, 张学谦. 镍/铁双金属体系对多氯联苯的催化脱氯降解[J]. *华北电力大学学报*, 2008, 35(4):62-65.
CHEN Ying-min, LI Jing, ZHANG Xue-qian. Study on degradation of polychlorinated biphenyls by Ni/Fe bimetallic particles[J]. *Journal of North China Electric Power University*, 2008, 35(4):62-65.
- [16] 全变, 刘慧娟, 杨凤林, 等. 二元金属体系对水中多氯有机物的催化还原脱氯特性[J]. *中国环境科学*, 1998, 18(4):333-336.
QUAN Xie, LIU Hui-juan, YANG Feng-lin, et al. Dechlorination of threpolychlorinated hydrocarbons in water using bimetallic systems[J]. *China Environmental Science*, 1998, 18(4):333-336.
- [17] Srogi K. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2008, 6:1-28.
- [18] Fröschl B, Stangel G, Niessner R. Combination of micellar extraction and GC-ECD for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water[J]. *Presentis J Anal Chem*, 1997, 357:743-746.

- [19] Tsigouri A D, Tyrpenou A E. Determination of organochlorine compounds (OCPs and PCBs) in fish oil and fish liver oil by capillary gas chromatography and electron capture detection[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2000, 65:244–252.
- [20] 胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 等. 气相色谱法同时测定水中 28 种多氯联苯单体[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1):44–48.
HU En-yu, YANG Li-li, WANG Mei-fei, et al. Determination of 28 polychlorinated biphenyls in water by gas chromatography[J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2010, 22(1):44–48.
- [21] Weber E J. Iron-mediated reductive transformation: Investigation of reaction mechanism[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:716–719.
- [22] 司雄元, 司友斌, 王寅, 等. 纳米 Fe、Si 体系对 3, 3', 4, 4'-四氯联苯的脱氯降解[J]. 中国环境科学, 2011, 31(5):423–430.
SI Xiong-yuan, SI You-bin, WANG Yin, et al. Dechlorinative degradation of PCB77 by nanometer-sized Fe and Si[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(5):423–430.
- [23] Coelho F D S, Ardisson J D, Moura F C C, et al. Potential application of highly reactive Fe⁰/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants[J]. *Chemosphere*, 2008, 71:90–96.
- [24] Lien Hsing-lung, Zhang Wei-xian. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 2001, 191:97–105.
- [25] Tee Y H, Grulke E, Bhattacharyya D. Role of Ni/Fe nanoparticle composition on the degradation of trichloroethylene from water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44:7062–7070.
- [26] Cheng R, Wang J, Zhang W. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nano-sized Fe[J]. *Hazard Mater*, 2007, 144:334–339.