

NZVI@mSiO₂ 合成调控及有机质对其去除地下水中氯代烃影响研究

陈 帅, 李 辉, 周礼洋, 刘勇弟, 任路遥

(华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 考察了不同反应时间及硅源前驱体添加量对纳米零价铁@介孔氧化硅(NZVI@mSiO₂)结构的影响。采用以 1,1,1-TCA 为模式氯代烃的模拟污染地下水, 考察了铁剂量与有机质(NOM)含量对 NZVI@mSiO₂ 吸附去除和吸附-降解去除氯代烃行为的影响。结果表明: 加入正硅酸乙酯(TEOS)后, 以 300 r/min 速度搅拌 4 h 便可获得结构稳定的 NZVI@mSiO₂; 不同 TEOS 添加量可调控 NZVI@mSiO₂ 的 mSiO₂ 壳层厚度; 铁剂量的升高促进 NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 的吸附-降解去除; NOM 通过吸附桥连和网捕卷扫作用降低 mSiO₂ 悬浮液的稳定性, 但因其引入的新的吸附位点及降低体系 pH, 从而促进对氯代烃的吸附去除与吸附-降解去除。

关键词: 核-壳结构; 纳米零价铁; 悬浮稳定性; 氯代烃去除

中图分类号: X 703.1 **文献标志码:** A

Synthesis of NZVI@mSiO₂ and the Effects of Natural Organic Matters on the Chlorinated Hydrocarbons Removal

CHEN Shuai, LI Hui, ZHOU Liyang, LIU Yongdi, REN Luyao

(School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Nanoscale zerovalent iron@mesoporous silica (NZVI@mSiO₂) can effectively remove chlorinated hydrocarbons in groundwater. The effects of the reaction time after adding silicon source and the amount of silicon source added in the structure of NZVI@mSiO₂ were studied. 1,1,1-TCA was used as a model chlorinated hydrocarbon to study the effects of NZVI@mSiO₂ amount and natural organic matter (NOM) on the removal of chlorinated hydrocarbons via the adsorption and adsorption-degradation by NZVI@mSiO₂. The results show: the stable structure of NZVI@mSiO₂ can be obtained after adding tetraethoxysilane (TEOS) and stirring at 300 r/min for 4 h; the thickness of the mSiO₂ shell can be controlled by adding different amount of TEOS; higher NZVI@mSiO₂ dosage provides more active sites for the reaction, which is beneficial to the removal of chlorinated hydrocarbons via the

收稿日期: 2018-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578240); 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室开放基金资助项目(SKLECRA2016OFP19); 华东师范大学上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室开放课题基金资助项目(14ZZ059)

第一作者: 陈 帅(1987-), 男, 博士研究生. 研究方向: 污染水体修复. E-mail: shuaichen_ecust@163.com

通信作者: 李 辉(1979-), 男, 研究员. 研究方向: 环境地球化学、生态毒理学. E-mail: huili@ecust.edu.cn

adsorption-degradation; NOM can reduce the stability of mSiO₂ suspension through bridging and trapping mSiO₂ particles, while the introduced new sites and the reduced pH value of the solution finally promote the removal of chlorinated hydrocarbons via the adsorption and adsorption-degradation.

Keywords: core-shell structure; nanoscale zero-valent iron; suspension stability; chlorinated hydrocarbons removal

氯代烃作为重要的化工原料和有机溶剂目前已被广泛应用于制药、脱脂、皮革、电子、干洗及农药等行业^[1]。氯代烃化学性质较稳定、生物降解性差,属持久性污染物,渗漏及不当使用已使其成为地下水中最常检测出污染物^[2]。大部分氯代烃都有致癌或潜在三致(致突变、致癌、致畸)危害,对人体健康与生态环境安全造成严重影响^[3]。例如,1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-TCA)在《蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书》签署(1987年)前已被广泛使用^[4],目前已被确定为潜在致癌物质并被美国环保署(USEPA)列入优先控制污染物清单。地下水中氯代烃污染治理已成为全世界地下水污染研究领域的热点问题,研发出经济有效的地下水中氯代烃去除技术十分必要。

零价铁(ZVI)在近年来已成为地下水中氯代烃污染治理的重要材料^[5-7]。目前,国内外的研究者在使用ZVI去除地下水中氯代烃的机理及应用基础方面都已开展了系统研究^[8-9]。提高ZVI去除氯代烃的效率一直是关注的热点。纳米零价铁(NZVI)因其高比表面积、高表面及化学反应活性,已被广泛用于氯代烃去除^[10]。然而,NZVI颗粒会彼此吸附而形成大的、微米到毫米尺度颗粒而降低其迁移能力与有效表面积^[1],从而降低去除氯代烃的能力。在NZVI上合成氧化硅(SiO₂)壳层可阻止NZVI颗粒的团聚和氧化^[1,11]。作者的前期研究^[1]采用化学还原和改进的Stöber法制备了纳米零价铁@介孔氧化硅(NZVI@mSiO₂)核-壳结构材料,由于mSiO₂壳上的介孔孔道,其比表面积高于NZVI与已报道的NZVI@SiO₂核-壳结构材料^[12-13],有利于其对氯代烃的吸附与降解。mSiO₂壳层优异的表面和结构性能使NZVI@mSiO₂具有比NZVI更好的分散性、迁移性及去除氯代烃的性能,具有较好的应用前景。NZVI@mSiO₂或其他负载型NZVI材料对污染物的去除主要依靠壳层或载体对污染物的吸附和NZVI对污染物的降解的协同作用^[14]。前人的研究将两者合并讨论,不能准确阐

明材料去除氯代烃的机理^[9]。有机质(NOM)在地下水中普遍存在,其含量通常在数mg/L到数百mg/L之间^[15],可改变颗粒悬浮液的稳定性^[16]和颗粒的聚合动力学^[17],它与壳层或载体之间复杂的相互作用对材料吸附和降解污染物的行为非常重要。文献^[9]概括了一些前人得出的NOM对ZVI去除污染物的影响规律,NOM对ZVI去除污染物可能有促进、抑制或不影响的作用。NZVI@mSiO₂作为NZVI的改进材料,研究NOM对其吸附去除和吸附-降解去除氯代烃行为的影响很有意义。

本研究旨在考察不同硅源前驱体添加量及添加硅源前驱体后的反应时间对NZVI@mSiO₂结构的影响,分析NOM对其去除地下水中氯代烃行为的影响,为该材料的应用提供理论基础。

1 实 验

1.1 实验药品

三氯化铁(FeCl₃·6H₂O,纯度99%)、硼氢化钠(NaBH₄,纯度96%)、乙醇(C₂H₅OH,纯度99.7%)、氨水(NH₄OH,28%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,纯度99%)、正硅酸乙酯(TEOS,28%)、盐酸溶液(1 mol/L)、有机质(灰分10%,水分8%,含铁量3%)、去离子水。

1.2 材料制备

将0.483 g的FeCl₃·6H₂O溶解在有50 mL水和45 mL乙醇的有N₂保护的三口烧瓶中,并用JJ-1型机械搅拌器以600 r/min的转速搅拌10 min。将0.3 g的NaBH₄溶解在25 mL去离子水中,并用BQ50-1J-A型蠕动泵将溶液以1.5 mL/min的速度加入三口烧瓶中30 min后便可制备出NZVI。

要制备NZVI@mSiO₂,需在制备出NZVI后继续将4 mL氨水和0.6 g CTAB加入三口烧瓶中,继续以600 r/min的搅拌速度搅拌30 min。然后,将一定量的TEOS快速加入三口烧瓶。之后体系以300 r/min的搅拌速度搅拌一定时间,即可制备出

NZVI@mSiO₂。将制备出的 NZVI@mSiO₂ 使用盐酸溶液将 NZVI 核消解后,可制备出 mSiO₂。将制备出的 NZVI@mSiO₂ 和 mSiO₂ 用 ScanSpeed 1236R 型离心机在 3 000 r/min 的离心速度下离心 1 min 后,用乙醇清洗并离心,重复 3 次。然后用真空干燥箱干燥 16 h 备用。

1.3 材料表征

用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 NZVI@mSiO₂ 的表面形貌,测试前对样品进行喷金处理,工作电压为 15 kV。用 JEM-1400 型透射电镜 (TEM) 观察 NZVI@mSiO₂ 结构,样品分散在乙醇中后用铜网收集,工作电压为 120 kV。采用纳米测量软件 Nano Measurer 1.2 统计计算图像中粒子的粒径。

1.4 吸附去除与吸附-降解去除氯代烃实验

在室温下, mSiO₂ 或 NZVI@mSiO₂ 吸附去除或吸附-降解去除 1,1,1-TCA (60 mg · L⁻¹) 的实验在 100 mL 血清瓶中进行,每个血清瓶中加入 0.29 g 的 mSiO₂ 或 0.39 g (含 0.1 g 的 NZVI) 的 NZVI@mSiO₂。将血清瓶放入自制转鼓中,以 15 r/min 的速度转动,以模拟地下水流动。在确定的取样时间 (0, 10, 20, 40, 60, 90, 120 min), 取 2 mL 混合溶液,采用 GC-2014C 气相色谱仪测定 1,1,1-TCA 的浓度,并据此评价 mSiO₂ 或 NZVI@mSiO₂ 吸附去除 (*Q* 为每克材料在规定时间吸附污染物的量) 或吸附-降解去除氯代烃的能力。在每次取样的同时将 2 mL 去离子水注射到血清瓶中,避免在取样过程中引入空气。

使用 NZVI@mSiO₂ 去除 1,1,1-TCA 过程可采用伪二级反应动力学模型拟合^[1]。

$$1/C_0 - 1/C = -kt$$

(1)

式中: *C* 为在 *t* 时刻溶液中 1,1,1-TCA 的浓度; *C*₀ 为溶液中 1,1,1-TCA 的初始浓度; *k* 为二级反应动力学速率常数。

实验中均采用 3 次实验的平均值进行绘图和

分析,图中显示的数据为平均值及标准差。所采用的分析仪器在测量之前均进行了校准,并定期通过分析一组标准样品进行校准。校准结果与最近的初始校准曲线相比,满足标准 (决定系数 *R*² ≥ 0.99)。

1.5 悬浮稳定实验

将 0.29 g 的 mSiO₂ 和 100 mL 去离子水放入容积为 250 mL 的烧杯中,采用 JJ-1 型机械搅拌器以 100 r/min 的速度搅拌 1 min,然后将悬浮液倒入容积为 100 mL 的量筒中进行沉降测试。在沉降测试 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60 min 时收集上清液样品 (3 mL),用 UV-1800 紫外分光光度计测定上清液透光率,所采用波长为 420 nm。上清液的低透光率表明悬浮液稳定性高,而高透光率则表明悬浮液稳定性低。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 NZVI@mSiO₂ 结构的影响

1 000 μL TEOS 添加后不同反应时间 (1, 2, 4, 7 h) 所得的 NZVI@mSiO₂ 形貌如图 1 所示。随着反应时间的延长,氧化硅不断在 NZVI 表面吸附、聚合并生成 mSiO₂ 层。1 h 时,材料主要以裸露的 NZVI 为主,但也已经有一些 mSiO₂ 在 NZVI 表面生成。不过,此时 mSiO₂ 壳层在 NZVI 核表面上的生长并不均匀,所制备的 NZVI@mSiO₂ 的粒度分布范围较大,20~50 nm 的粒度区间内均有颗粒分布。2 h 时, mSiO₂ 持续在 NZVI 的表面生成,同样地,此时 mSiO₂ 壳层在 NZVI 核表面上的生长仍然不均匀,所制备的 NZVI@mSiO₂ 的粒度分布范围仍然较大。4 h 时,已经在 NZVI 外形成了稳定 mSiO₂ 壳层,所合成的 NZVI@mSiO₂ 粒径已基本均匀。4 h 以后, NZVI@mSiO₂ 的颗粒大小已无明显变化,表明在 4 h 时 NZVI@mSiO₂ 的制备可被认为已经完成。

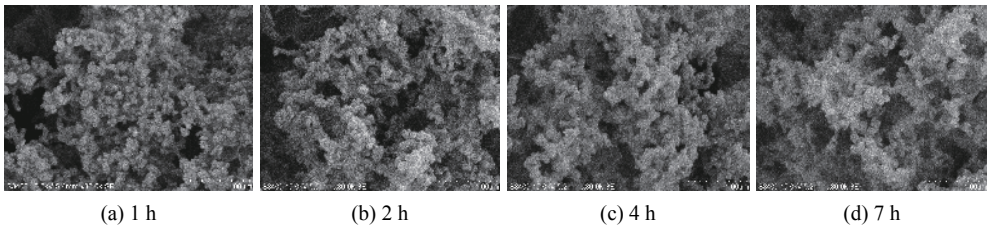


图 1 不同反应时间制备 NZVI@mSiO₂ 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of NZVI@mSiO₂ prepared with different reaction time

添加不同量的 TEOS(600, 1 000, 1 400, 1 800 μL) 所得的 NZVI@mSiO₂ 的 SEM 和 TEM 图像如图 2 和 3 所示。mSiO₂ 的厚度随着 TEOS 添加量的增加而增大。随着 TEOS 的添加量从 600 μL

升高到 1 400 μL , 再到 1 800 μL , mSiO₂ 壳层的厚度从 13 nm 升高到 25 nm, 并最终形成块状复合物。高 TEOS 添加量可能会破坏 NZVI@mSiO₂ 的颗粒结构, 从而形成 NZVI@mSiO₂ 块状聚体。

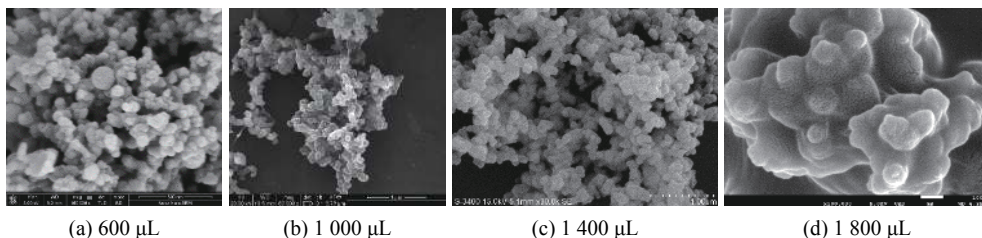


图 2 不同 TEOS 添加量制备 NZVI@mSiO₂ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of NZVI@msiO₂ prepared with different TEOS dosages

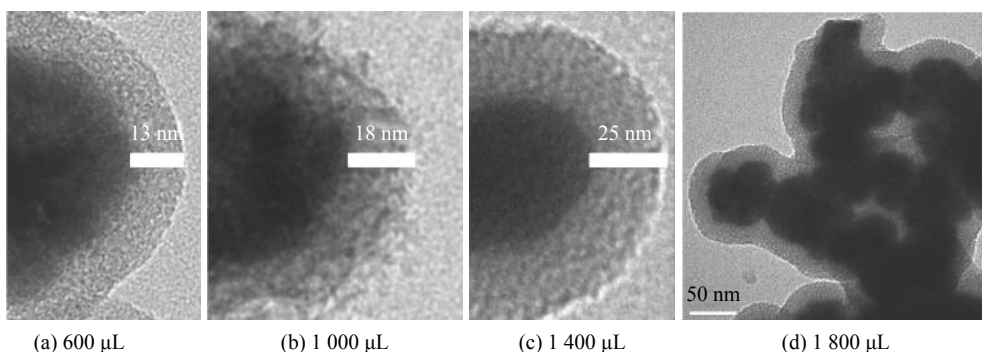


图 3 不同 TEOS 添加量制备 NZVI@mSiO₂ 的 TEM 图

Fig.3 TEM images of NZVI@msiO₂ prepared with different TEOS dosages

mSiO₂ 的厚度影响其在空气中的稳定性。随着厚度的增加, NZVI 核在空气中可保存的时间变长, 但也使其不易与污染物发生反应。前期探索性实验结果表明: TEOS 添加量为 1 000 μL , 反应 4 h 可获得结构稳定、反应活性较高的 NZVI@mSiO₂。后续的吸附与吸附-降解去除氯代烃实验均采用该反应条件所获得的 NZVI@mSiO₂。

2.2 铁剂量对 NZVI@mSiO₂ 吸附-降解去除氯代烃的影响

通过改变 NZVI@mSiO₂ 的添加量控制体系中的铁剂量。铁剂量对 NZVI@mSiO₂ 吸附-降解去除 1,1,1-TCA 性能的影响结果及伪二级反应动力学拟合结果如图 4 和表 1 所示(见下页)。随着时间的延续, 在各铁剂量条件下, NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 去除率均逐渐增加。铁剂量为 0.5 g/L 时, NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 的去除效果最差, 仅有 46% 的 1,1,1-TCA 在 2 h 后被 NZVI@mSiO₂ 去除, 其反应速率常数为 0.001 3 L/(mmol · min)。而在铁剂量为 4 g/L 时, NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 的去除效果最好, 有将近 99% 的 1,1,1-TCA

在 2 h 后被 NZVI@mSiO₂ 去除, 其反应速率常数为 0.028 0 L/(mmol · min)。该结果表明, 铁剂量的升高促进了 NZVI@mSiO₂ 对氯代烃的吸附-降解去除行为。

Matheson 等^[18]的研究证实了四氯化碳(CT)的去除速率常数与铁剂量呈现很好的线性关系($R^2=0.96$)。Deng 等^[19]在用 ZVI 还原一氯乙烯(VC)的研究中也发现产物乙烯的浓度随铁剂量的增加而增加。类似地, 使用 NZVI 还原 1,1,1-TCA, 铁剂量大于 0.32 g/L 时, 相关的伪一级速率常数随铁剂量的增加而增大^[20]。因此, 铁剂量的升高将会提供更多的反应活性位点, 有更多的 NZVI 参与反应, 从而有利于对氯代烃的吸附-降解去除。

2.3 NOM 对 mSiO₂ 吸附去除氯代烃的影响

不同 NOM 添加量条件下, mSiO₂ 吸附去除 1,1,1-TCA 的结果如图 5 所示(见下页)。随着时间的延续, 在不同 NOM 添加量时 mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 的吸附量逐渐增加。体系对 1,1,1-TCA 的吸附效果随着 NOM 添加量的增加而变好。当 NOM 添加量为 0 g/L 时, 体系对氯代烃的吸附效

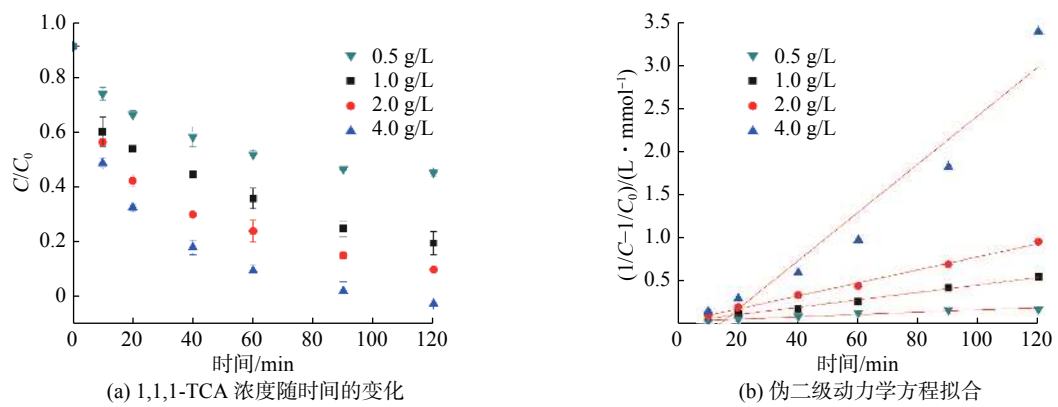


图4 铁剂量对NZVI@mSiO₂去除1,1,1-TCA的影响及动力学拟合
Fig.4 Removal of 1,1,1-TCA by NZVI@mSiO₂ at different NZVI dosages

表1 不同铁剂量去除1,1,1-TCA过程的反应速率常数
Tab.1 Removal rate constant of 1,1,1-TCA by NZVI@mSiO₂ at different NZVI dosages

铁剂量/(g · L ⁻¹)	伪二级反应动力学模型	
	$1/C_0 - 1/C = -kt$	R^2
	$k/(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
0.5	0.001 3	0.922
1	0.004 1	0.984
2	0.007 5	0.994
4	0.028 0	0.921

果最差，在2 h后吸附去除量达到3.16 mg/g；当NOM添加量达到2.5 g/L时，体系对氯代烃的吸附效果最好，在2 h后吸附去除量达到6.45 mg/g。

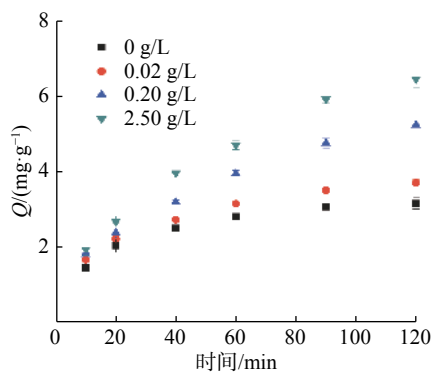


图5 不同NOM添加量时mSiO₂对水溶液中1,1,1-TCA的吸附
Fig.5 Adsorption of 1,1,1-TCA by mSiO₂ at different NOM concentrations

NOM是一种含有生物聚合物和降解产物的非均质大分子^[21]。通常包含烷烃骨架以及芳香烃类官能团(包括羧酸、酚类、羟基和醌类等)^[22]。由于其高的羧酸和酚类成分，以及其中弱有机酸的自动分解作用^[23]，pH=3~10时，NOM表面通常荷负电。前人研究了NOM与纳米材料的相互作用

及其对纳米材料悬浮稳定性的影响。NOM可以显著降低碳基纳米材料的沉降，提高其悬浮稳定性^[24]。由于纳米颗粒吸附腐殖酸大分子后的立体排斥作用^[25]，NOM也可影响非碳基纳米颗粒的稳定性^[26]。例如，NOM可增加赤铁矿^[27]、金纳米颗粒^[28]、Si纳米颗粒^[29]、Ti纳米颗粒^[30]的分形维数，从而提高其悬浮稳定性。粘土经常将NOM吸附在表面，可增强静电稳定以及由吸附的NOM引起的立体稳定，有助于粘土胶体的稳定^[31]。

然而，随着NOM添加量的增加，mSiO₂的悬浮稳定性却有所降低。不同NOM添加量条件下的悬浮液上清液透光率如图6所示。随着时间的延续，在各NOM添加量时mSiO₂与水的悬浮液上清液的透光率均逐渐增加。未添加NOM时，mSiO₂与水的悬浮液上清液的透光率最低，显示出较好的悬浮稳定性。然而，NOM添加量达到2.5 g/L时，mSiO₂与水的悬浮液上清液的透光率最高，沉降1 h后达到了18.1%，显示出较差的悬浮稳定性。

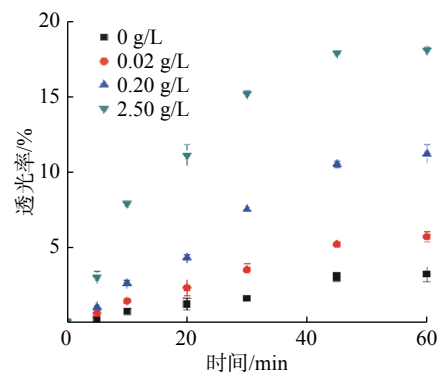


图6 不同NOM添加量时mSiO₂与水的悬浮液上清液透光率随时间的变化
Fig.6 Light transmittance varying with time of the supernatant of mSiO₂ in deionized water at different NOM concentrations

在将 NOM 添加到水环境中后, 将会引入新的成分, 这些新的成分会对纳米颗粒吸附污染物的行为起到一定作用。Afrooz 等^[32]研究发现, 加入 NOM 后, 增强了颗粒同质和异质的团聚, 这些增加的成分及团聚体, 可作为相互作用的额外表面。此外, NOM 还可以在 mSiO₂ 表面添加高亲和力的吸附点^[31, 33-34]。NOM 的 SEM 结果如图 7 所示, 可以发现, NOM 中包含大量片状或絮状不溶物, 这些不溶物会通过吸附桥连或网捕卷扫等作用而使部分 mSiO₂ 颗粒聚沉, 从而减弱 mSiO₂ 与水的悬浮稳定性^[1]。同时, 这些不溶物也会增加体系新的吸附位点, 从而促进体系对氯代烃的吸附去除。

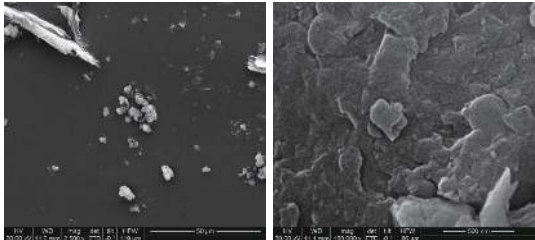


图 7 NOM 的 SEM 图
Fig.7 SEM images of NOM

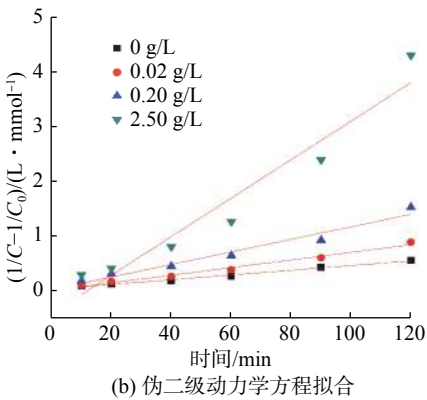
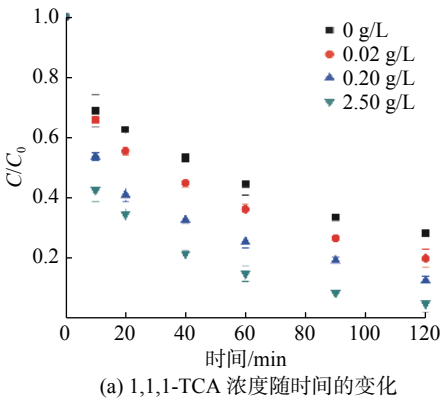


图 8 不同 NOM 添加量对 NZVI@mSiO₂ 去除 1,1,1-TCA 的影响及动力学模拟结果

Fig.8 Degredation of 1,1,1-TCA by NZVI@mSiO₂ at different NOM dosages and the dynamic simulation results

表 2 不同 NOM 添加量去除 1,1,1-TCA 过程的反应速率常数
Tab.2 Removal rate constant of 1,1,1-TCA by NZVI@mSiO₂ at different NOM dosages

有机质质量浓度/(g · L ⁻¹)	伪二级反应动力学模型 1/C ₀ -1/C=k _t	
	k/(L · mmol ⁻¹ · min ⁻¹)	R ²
0	0.004 1	0.984
0.02	0.006 9	0.982
0.2	0.011 4	0.954
2.5	0.035 1	0.922

2.4 NOM 对 NZVI@mSiO₂ 吸附-降解去除氯代烃的影响

通常, NOM 可吸附在 ZVI 表面的铁(氢)氧化物上^[35]。这些吸附的有机质即便含量很少, 也可能占据 ZVI 表面的活性位点, 从而降低 ZVI 对污染物的去除率。

有机质对 NZVI@mSiO₂ 吸附-降解去除水溶液中 1,1,1-TCA 的性能的影响及反应动力学方程拟合结果如图 8 和表 2 所示。随着时间的延续, 在各 NOM 添加量条件下 NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 去除均逐渐增加。NOM 添加量为 0 g/L 时, NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 的去除效果最差, 有 72% 的 1,1,1-TCA 在 2 h 后被 NZVI@mSiO₂ 去除, 其反应速率常数为 0.004 1 L/(mmol · min)。而在 NOM 添加量为 2.5 g/L 时, NZVI@mSiO₂ 对 1,1,1-TCA 的去除效果最好, 有将近 99% 的 1,1,1-TCA 在 2 h 后被 NZVI@mSiO₂ 去除, 其反应速率常数为 0.035 1 L/(mmol · min)。该结果表明, 随着 NOM 添加量的增加, 体系对 1,1,1-TCA 的去除效果变好。

添加 NOM 后可以改变溶液 pH。NOM 添加量对 NZVI@mSiO₂ 去除水溶液中 1,1,1-TCA 体系的 pH 变化的影响如图 9 所示(见下页)。随着 NOM 添加量的增加, 溶液 pH 逐渐降低, 当 NOM 的添加量达到 2.5 g/L 时, 溶液 pH 降低到 5.3。由于 NOM 的加入所导致的溶液 pH 降低加速了 NZVI@mSiO₂ 中 NZVI 核的腐蚀与 NZVI 上形成的钝化层的剥除, 从而提高了 NZVI@mSiO₂ 的去除效率。

另外, NOM 具有较强的与阳离子结合而形成

稳定化合物的能力，这也可能影响 ZVI 对污染物的去除^[36]。ZVI 腐蚀产生的离子也会与 NOM 复合，导致反应体系中生成沉淀，这些沉淀物同样增加了吸附表面，促进 ZVI 对污染物的去除。Liu 等^[37-38]报道，在用 ZVI 处理 Cr^{6+} 时，Fe-腐植酸 (HA) 复合物的形成加速了 ZVI 的溶解。随着 ZVI 的溶解，在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子存在的情况下甚至形成直径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的金属-HA 复合物^[39]。这些复合物可能会影响 ZVI 体系污染物的吸附或降解。例如，由于 NOM 增加了两种醌类的电子传导介质 (羟萘醌和蒽醌-2,6-二磺酸)，硝基苯 (NB) 和 CT 的还原速率有所增加，HA 被观测到可以从内部的 ZVI 核传递电子到外层的 Fe^{3+} ，从而使外层的 Fe^{3+} -HA 复合物中的 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} ，用以还原溴酸盐^[40]。Liu 等^[37]也发现，HA 的存在可提高 ZVI 对三氯乙烯 (TCE) 的去除，原因是 HA 在 ZVI 表面的吸附重新分割了 ZVI 表面形成的沉积物，从而使其能够继续与 TCE 反应。

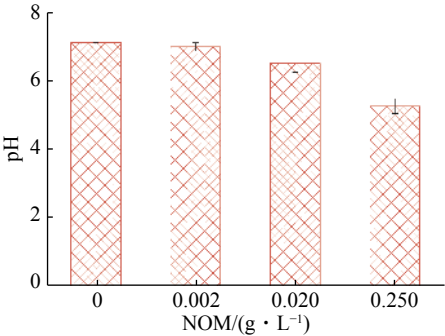


图9 不同 NOM 添加量时 NZVI@mSiO₂ 去除 1,1,1-TCA 体系的 pH
Fig.9 Solution pH value at different NOM dosages

前面讨论了 NOM 添加量对 mSiO₂ 吸附去除氯代烃的影响。NOM 将会引入新的成分，这些新的成分可能会增加新的吸附位点，促进对污染物的吸附去除。可见，NOM 添加量对 NZVI@mSiO₂ 去除氯代烃的影响包括：增加吸附表面而导致 1,1,1-TCA 的吸附去除；降低了体系 pH 而提高 NZVI 核的反应活性并促进 1,1,1-TCA 的吸附-降解去除。

3 结 论

a. 在加入 TEOS 后 4 h 便可获得结构稳定的 NZVI@mSiO₂。

b. mSiO₂ 壳层厚度随着 TEOS 添加量的增加而增大。

c. 高的铁剂量提供更多可供反应的活性位点，有利于对氯代烃的去除。

d. NOM 降低了 NZVI@mSiO₂ 与水悬浮液的稳定性，但由于其增加的吸附位点及部分溶解后降低了溶液 pH 而促进了对氯代烃的吸附去除与吸附-降解去除。

参考文献:

[1] CHEN S, BEDIA J, LI H, et al. Nanoscale zero-valent iron@mesoporous hydrated silica core-shell particles with enhanced dispersibility, transportability and degradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 619–628.

[2] ADAMSON D T, MAHENDRA S, WALKER K L, et al. A multisite survey to identify the scale of the 1,4-dioxane problem at contaminated groundwater sites[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2014, 1(5): 254–258.

[3] ČERNÁ M, KRSKOVÁ A, ŠMÍD J, et al. Exposure and risk assessment of the czech population to chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls using archived serum samples from the period 1970 to 1990[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2016, 219(4/5): 443–453.

[4] BAE S, LEE W. Inhibition of nzvi reactivity by magnetite during the reductive degradation of 1,1,1-TCA in NZVI/magnetite suspension[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(1/2): 10–17.

[5] LAWRENSENKO M, WANG Z J, HORTON R, et al. Macroporous carbon supported zerovalent iron for remediation of trichloroethylene[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(2): 1586–1593.

[6] VELIMIROVIC M, AUFFAN M, CARNIATO L, et al. Effect of field site hydrogeochemical conditions on the corrosion of milled zerovalent iron particles and their dechlorination efficiency[J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 1619–1627.

[7] VELIMIROVIC M, SCHMID D, WAGNER S, et al. Agar agar-stabilized milled zerovalent iron particles for in situ groundwater remediation[J]. Science of the Total Environment, 2016, 563: 713–723.

[8] PATIL S S, SHEDBALKAR U U, TRUSKEWYCZ A, et al. Nanoparticles for environmental clean-up: a review of potential risks and emerging solutions[J]. Environmental Technology & Innovation, 2016, 5: 10–21.

- [9] SUN Y K, LI J X, HUANG T L, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review[J]. *Water Research*, 2016, 100: 277–295.
- [10] DAI C H, ZHOU Y Y, PENG H, et al. Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: a review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 62: 106–119.
- [11] LU H J, WEN C Y, GAO S, et al. Incorporation of nanoscale zero-valent iron particles in monodisperse mesoporous silica nanospheres: characterization, reactivity, transport in porous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 553: 28–34.
- [12] YAO H L, DING Q Q, ZHOU H J, et al. An adsorption-reduction synergistic effect of mesoporous Fe/SiO₂-NH₂ hollow spheres for the removal of Cr(VI) ions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(32): 27039–27046.
- [13] EGLAL M M, RAMAMURTHY A S. Nanofer ZVI: morphology, particle characteristics, kinetics, and applications[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014: 152824.
- [14] JIA H Z, WANG C Y. Adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) on a multi-functional organo-smectite templated zero-valent iron composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 202–209.
- [15] CHEN J W, XIU Z M, LOWRY G V, et al. Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nanoscale zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2011, 45(5): 1995–2001.
- [16] GRILLO R, ROSA A H, FRACETO L F. Engineered nanoparticles and organic matter: a review of the state-of-the-art[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 608–619.
- [17] LEVARD C, REINSCH B C, MICHEL F M, et al. Sulfidation processes of PVP-coated silver nanoparticles in aqueous solution: impact on dissolution rate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12): 5260–5266.
- [18] MATHESON L J, TRATNYEK P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(12): 2045–2053.
- [19] DENG B L, BURRIS D R, CAMPBELL T J. Reduction of vinyl chloride in metallic iron–water systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(15): 2651–2656.
- [20] SONG H, CARRAWAY E R. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6237–6245.
- [21] HUANG L X, LI M L, NGO H H, et al. Spectroscopic characteristics of dissolved organic matter from aquaculture wastewater and its interaction mechanism to chlorinated phenol compound[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 422–427.
- [22] GUIGUE C, TEDETTI M, DANG D H, et al. Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: insights from Toulon bay (France)[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 627–638.
- [23] CHRISTL I, KRETZSCHMAR R. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 1. Proton binding[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(12): 2505–2511.
- [24] CHOWDHURY I, DUCH M C, MANSUKHANI N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6288–6296.
- [25] SALEH N B, PFEFFERLE L D, ELIMELECH M. Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7963–7969.
- [26] CHEN K L, ELIMELECH M. Aggregation and deposition kinetics of fullerene (C₆₀) nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2006, 22(26): 10994–11001.
- [27] MYLON S E, CHEN K L, ELIMELECH M. Influence of natural organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: implications to iron depletion in estuaries[J]. *Langmuir*, 2004, 20(21): 9000–9006.
- [28] STANKUS D P, LOHSE S E, HUTCHISON J E, et al. Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3238–3244.
- [29] CONSIDINE R F, DRUMMOND C J, DIXON D R. Interaction forces between colloidal silica in aqueous inorganic and natural organic electrolyte solutions[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2005, 58(12): 837–844.
- [30] VAN HOECKE K, DE SCHAMPHELAERE K A C, RAMIREZ-GARCIA S, et al. Influence of alumina coating on characteristics and effects of SiO₂ nanoparticles in algal growth inhibition assays at various pH and organic matter contents[J]. *Environment International*, 2011, 37(6): 1118–1125.

[31] HEIDMANN I, CHRISTL I, KRETZSCHMAR R. Aggregation kinetics of kaolinite-fulvic acid colloids as affected by the sorption of Cu and Pb[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(3): 807–813.

[32] AFROOZ A R, KHAN I A, HUSSAIN S M, et al. Mechanistic heteroaggregation of gold nanoparticles in a wide range of solution chemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(4): 1853–1860.

[33] MURPHY E M, ZACHARA J M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater[J]. *Geoderma*, 1995, 67(1/2): 103–124.

[34] SCHROTH B, SPOSITO G. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(10): 1404–1408.

[35] LIU P, KELLER J, GERNJAK W. Enhancing zero valent iron based natural organic matter removal by mixing with dispersed carbon cathodes[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 95–102.

[36] DRIES J, BASTIAENS L, SPRINGAEL D, et al. Effect of humic acids on heavy metal removal by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems[J]. *Water Research*, 2005, 39(15): 3531–3540.

[37] LIU T Z, RAO P H, LO I M C. Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(10): 3407–3414.

[38] LIU T Z, TSANG D C W, LO I M C. Chromium(VI) reduction kinetics by zero-valent iron in moderately hard water with humic acid: iron dissolution and humic acid adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 2092–2098.

[39] TSANG D C W, GRAHAM N J D, LO I M C. Humic acid aggregation in zero-valent iron systems and its effects on trichloroethylene removal[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(10): 1338–1343.

[40] XIE L, SHANG C. Role of humic acid and quinone model compounds in bromate reduction by zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(4): 1092–1100.

(编辑: 石 瑛)

(上接第 370 页)

[21] LU Y M, LIU D. An ontological meta-model framework for implementation of IEC 61968[J]. *Przeglad Elektrotechniczny*, 2012, 88(11): 232–235.

[22] HINKELMANN K, GERBER A, KARAGIANNIS D, et al. A new paradigm for the continuous alignment of business and IT: combining enterprise architecture modelling and enterprise ontology[J]. *Computers in Industry*, 2016, 79: 77–86.

[23] MINERAUD J, MAZHELIS O, SU X, et al. A gap analysis of internet-of-things platforms[J]. *Computer Communications*, 2016, 89(c): 5–16.

[24] WANG J Y, JIANG L H, CAI H M. Scenario-based method for business process analysis and improvement in SOA[C]//2014 IEEE 11th International Conference on e-Business Engineering. Guangzhou: IEEE, 2014

[25] ALAHMARI S, ZALUSKA E, DE ROURE D C. A metrics framework for evaluating SOA service granularity[C]//2011 IEEE International Conference on Services Computing. Washington, DC: IEEE, 2011

[26] THÖNES J. Microservices[J]. *IEEE Software*, 2015, 32(1): 116.

[27] MATEI G. SOA and BPM, a partnership for successful organizations[J]. *Informatica Economica*, 2011, 15(4): 39–54.

[28] OMG. Business process model and notation (BPMN) version 2.0[S]. Needham: Object Management Group, 2011

[29] OMG. Service oriented architecture modeling language (SoaML) specification version 1.0.1[S]. Needham: Object Management Group, 2012

(编辑: 丁红艺)