

Ni / Fe 二元金属脱氯降解对氯苯酚的研究

童少平^{1,2}, 胡丽华¹, 魏红², 马淳安¹

(1. 浙江工业大学化学工程与材料学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032; 2. 浙江大学环境科学研究所, 杭州 310029)

摘要:研究了 Ni / Fe 二元金属脱氯降解对氯苯酚的催化性能。结果表明, 吸附氢原子是对氯苯酚脱氯降解的主要还原剂, 发生在催化剂表面的化学反应为整个过程的速率控制步骤。质量分数为 2.96 % Ni 的催化剂具有最大的比表面积, 在相同条件下也具有最好的脱氯性能, 90 min 时的脱氯效率达 64 %。对不同 Ni 含量催化剂脱氯的动力学研究表明, 对氯苯酚脱氯的表观动力学方程为一级反应, 而且反应速率常数正比于催化剂的比表面积。通过计算表明, Ni / Fe 单位比表面的表观速率常数为 (k') 为 $7.61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。当体系温度小于 43 ℃ 时, 脱氯效率随着温度的上升而加快, 超过这一温度后, 升高温度反而会使体系的脱氯效率下降。

关键词: Ni / Fe 二元金属; 对氯苯酚; 催化还原; 脱氯

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0059-04

Study on Dechlorination of *p*-Chlorophenol by Ni / Fe Bi metallic Particles

TONG Shao-ping^{1,2}, HU Li-hua¹, WEI Hong², MA Chun-an¹

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Institute of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Dechlorination property of *p*-chlorophenol (*p*-CP) by Ni / Fe bi metallic particles was studied in this work. The experimental results show that adsorbed hydrogen atom is the main reductive agent for dechlorination of *p*-CP and chemical reaction at the surface of catalyst is the rate-determining step in this process. The catalyst with mass ratio of 2.96 % Ni had the largest specific surface area and also had the highest dechlorination efficiencies (64 % in 90 min) under the same conditions. The apparent kinetics of *p*-CP dechlorination by Ni / Fe was the first order reaction and apparent rate constant (k) was proportional to the specific surface of catalyst. The apparent rate constant per specific surface area (k') was also calculated ($7.61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). Temperature was also an important parameter in this system. The dechlorination efficiency was proportional to temperature when it is below 43 ℃, when temperature exceeded 43 ℃, increasing temperature had inverse effect on dechlorination efficiency.

Key words: Ni / Fe bi metallic particle; *p*-chlorophenol; catalytic reduction; dechlorination

几乎所有氯代有机物都有毒性且化学性质稳定, 难于降解, 一旦进入环境将对人类及生态环境产生长期的影响, 因此其脱氯降解一直是人们关注的研究课题。现有技术中, 铁屑还原法由于价廉而受到人们的青睐^[1~3]。但金属铁在还原脱氯过程中表面会逐渐形成金属氢氧化物或碳酸盐钝化层, 使得反应活性显著降低。为了提高有机氯化物脱氯降解的速率, 人们开发了更为有效的 Pd / Fe 和 Ni / Fe 二元金属还原体系^[4,5]。由于 Pd / Fe 需要使用价格昂贵的 Pd, 故 Ni / Fe 更加具有应用前景。

前面工作利用 Ni / Fe 较好地 对农药莠去津进行了脱氯降解^[6]。研究表明, 催化剂的活性往往还与氯代有机物的结构有关^[7]。本工作制得的 Ni / Fe 催化剂对对氯苯酚的脱氯特性和动力学进行了研究, 以考察该类催化剂对芳环类氯化物的脱氯性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

还原铁粉(40 ~ 70 目): 分析纯, 上海化学试剂采购供应站提供; 甲醇: 色谱纯, 上海凌峰化学试剂有限公司提供; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 分析纯, 原上海试剂二厂生产; 对氯苯酚: 分析纯, 上海试剂一厂; Ni / Fe 二元金属催化剂的制备见文献[6,7]。

1.2 脱氯反应

对氯苯酚的脱氯反应在三口瓶中进行, 体系利用电动搅拌机搅拌(聚四氟材质)。pH 值通过 pHs-229A 型酸度计测定, 滴加 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 控制反应液的 pH = 2.0。如无特殊说明, 对氯苯酚的初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱氯过程的搅拌速度均为 $260 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度为 33 ℃。每隔一定时间取样过 PTFE 滤膜后作 HPLC 分析。

收稿日期: 2004-10-11; 修订日期: 2004-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270767)

作者简介: 童少平(1971 ~), 男, 副研究员, 博士, 主要从事环境电化学和环境化学方面的研究, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

1.3 分析与测试方法

Ni/Fe 二元金属中的 Ni 含量通过原子吸收法测定^[6]; Fe 粉及 Ni/Fe 的表面形态通过扫描电镜检测(S2570 型, HITACHI 公司); 催化剂的比表面积利用 N_2 吸附法测定(Model ST-03, BEIJING)。

线性伏安电化学测试由 CHI620B 型恒电位仪测定, 电解池为带砂蕊隔膜的电化学体系, 工作电极分别为不锈钢和泡沫镍(表观面积均为 1.0 cm^2), 对电极为大面积的光亮铂片, 饱和甘汞电极为参比电极。阳极液为 $\text{pH} = 2.0$ 的硫酸溶液, 阴极液为 $\text{pH} = 2.0$ 的对氯苯酚溶液(浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。测试前, 在电解液中鼓氮气 10 min, 整个测试过程通入氮气保护。对氯苯酚浓度采用 Waters1525-2996 型高效液相色谱仪测定, 色谱柱: Symmetry C_{18} 柱($5\text{ }\mu\text{m}$); 流动相: 甲醇: 体积分数 4% 的乙酸水溶液 = 50: 50; 流速 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 检测波长为 254 nm, 在此条件下, 对氯苯酚的停留时间为 6.8 min。

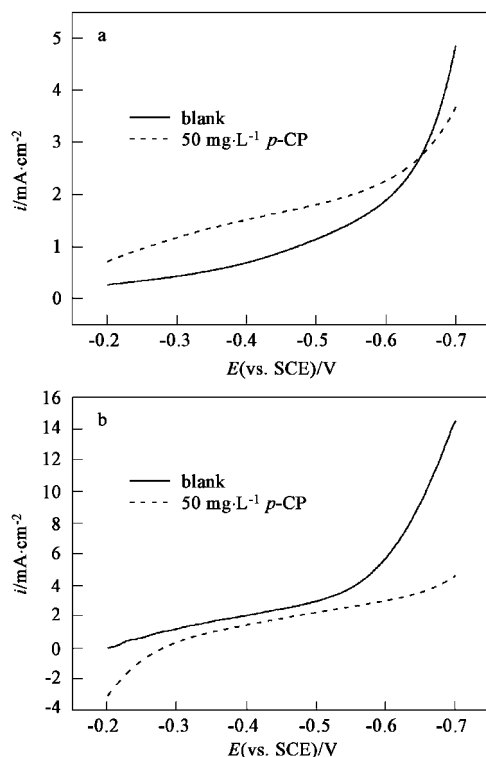
2 结果与讨论

2.1 线性伏安曲线的测量

在 Ni/Fe 或 Pd/Fe 二元金属的还原体系中, 存在 4 种还原剂: 金属铁(Fe^0), 亚铁离子(Fe^{2+}), 氢(H_2)和催化剂表面吸附的氢原子($\text{M}\cdot\text{H}$, Pd 和 Ni 均为常用的加氢催化剂)。在 Fe^0 体系中, 若无有效的催化剂, 单纯的氢气很难起到还原作用。Deng 等人^[8]的研究已经证实, 在有机物脱氯过程中, Fe^{2+} 参加还原反应的数量很有限, 基本可以忽略不计。因此, 有可能导致有机物产生脱氯反应的还原剂是 Fe^0 , 即金属表面直接电子转移和吸附的氢原子。为了探明上述 2 种可能的作用机理, 实验中测试了不锈钢和泡沫镍电极在对氯苯酚溶液中的线性伏安曲线, 实验结果如图 1(a, b) 所示。由图 1 的测试结果可知, 在空白溶液中, 无论是不锈钢电极还是泡沫镍电极, 电极电位在 -0.6 V (相对饱和甘汞电极, 即 SCE) 左右时, 均有了较明显的析氢现象。而当体系加入对氯苯酚后, 线性伏安曲线并没有出现由对氯苯酚还原而引起的电流峰。

Kulikov 等^[9]在有机非极性溶液对四氯苯酚脱氯试验表明, 四氯、三氯、二氯和一氯苯酚的直接电还原电位分别为 -1.8 V 、 -2.0 V 、 -2.2 V 和 -2.44 V (氢标电位)。Lin 等^[10]在电化学还原五氯苯酚的实验结果也表明, 电极电位只有低于 -1.6 V (氢标电位) 时, 五氯苯酚才会在电极表面得到电子而发生脱氯反应。上述实验结果及文献表明, 对氯苯

酚在铁粉的腐蚀电位下(-0.441 V 左右) 并不能在电极表面直接得到电子而发生脱氯反应。因此, 铁粉、铁镍或铁钯在对芳族氯化物进行还原脱氯时, 起还原作用的主要是催化剂所吸附的氢原子^[11]。



(扫描速度: $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a. 不锈钢电极, b. 泡沫镍电极)

图 1 对氯苯酚水溶液在不同电极上的线性伏安图

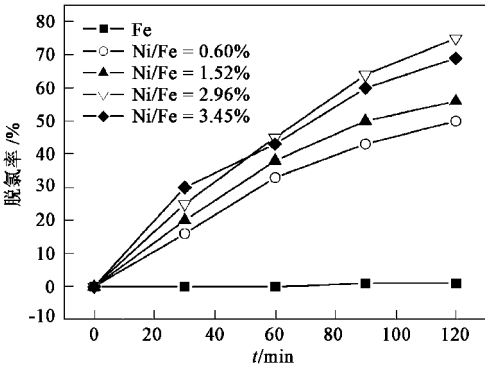
Fig. 1 Voltammetric curves of *p*-CP solution at the different electrodes

2.2 不同 Ni/Fe 比例对脱氯效率的影响

由前面结果可知, Ni/Fe 二元金属脱氯过程中起主要作用的是镍所吸附的氢原子, 因此, 镍负载量是一个十分重要的因素。图 2 为不同 Ni/Fe 比例对体系脱氯效率的影响。由图 2 可见, 当镍含量小于 2.96% 时, 对氯苯酚的脱氯效率随着镍含量增大而升高, 当 Ni 含量超过此数值后, 体系的脱氯效率反而有所下降, 如当镍含量达到 3.49% 时, 90 min 时的脱氯效率为 60%, 而在相同的条件下, 镍含量 2.96% 的脱氯效率达到了 64%。从图 2 还可以看出, 单纯的铁粉对对氯苯酚几乎无脱氯活性, 这也进一步证实, 吸附的氢原子是对氯苯酚发生脱氯反应的主要原因。在本实验条件下, 对氯苯酚脱氯降解的主要产物为苯酚, 同时还有少量的对苯二酚。

Ni/Fe 脱氯过程在催化剂表面进行, 故催化剂的比表面积大小对脱氯效率有着重要的影响。本工作所制备催化剂的 SEM 表面形貌图表明^[6], 负载镍后的铁粉表面呈海绵状, 比表面和孔隙率均有所

增大. 为了更直观地证实负载镍后催化剂比表面积的变化情况, 实验中分析了不同 Ni 含量催化剂的比表面积, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 当镍含量低于 2.96% 时, 催化剂的比表面积随着镍含量的增加而增大; 而镍的负载量超过 2.96% 后, 催化剂比表面积反而有所下降, 这个变化情况与体系的脱氯效率呈很好的相关性. 催化剂加入量的试验也表明, 较高浓度的催化剂更有利于脱氯反应的进行, 这是因为随着催化剂投加量的增加, 其为反应提供了更多的表面反应位, 从而加快了对氯苯酚的脱氯速率. 另外, 无机盐对 Ni/Fe 脱氯降解对氯苯酚也有负面影响, 如在同样的条件下处理 30 min, 空白溶液、含 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 和含 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液的脱氯效率分别为 25%、20.2% 和 19.9%, 体系脱氯效率的降低可能是由于催化剂表面一些活性位被无机离子竞争吸附所致.



(pH = 2.0, 催化剂: $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)
图 2 不同镍含量对对氯苯酚脱氯效率的影响
Fig.2 Effect of proportions of Ni on the dechlorination efficiencies of *p*-CP

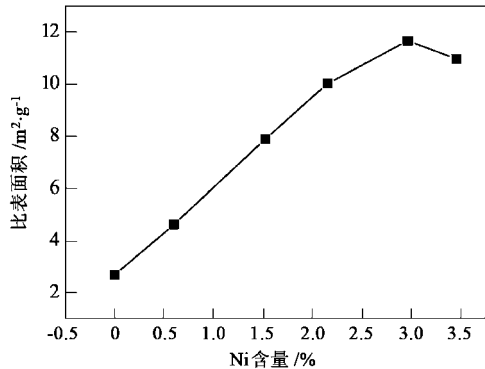
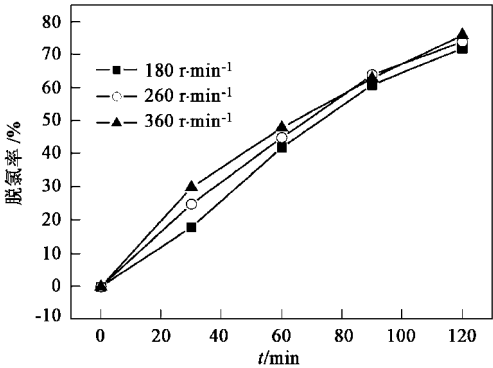


图 3 不同镍含量催化剂的比表面积
Fig.3 Specific surface areas of catalysts with different Ni loading

2.3 搅拌速度对体系脱氯效率的影响

对氯苯酚的脱氯反应为一固液两相反应, 其脱

氯降解涉及 3 个步骤: 溶液中对氯苯酚向固体(Ni/Fe 双金属) 表面的质量传递; 对氯苯酚吸附在 Ni/Fe 表面并发生脱氯降解反应; 对氯苯酚的脱氯产物脱附并向主体溶液的扩散. 为了弄清对氯苯酚在脱氯过程中可能的控制步骤, 考察了不同搅拌速度对体系脱氯效率的影响, 如图 4 所示. 由图 4 可见, 随着搅拌速度的提高(即转速从 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 提升至 $360\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 除在 30 min 时有一定的差别外, 对氯苯酚的脱氯效率基本上相似. 这个结果表明, 该体系对氯苯酚的脱氯反应由表面化学反应所控制, 因此, 单纯的提高搅拌速度并不能加快对氯苯酚的脱氯效率. 在反应起始时, 溶液中对氯苯酚浓度的差别可能由于催化剂吸附作用引起^[12], 因为加快搅拌速度更有利于催化剂对对氯苯酚的吸附.



(pH = 2.0, 催化剂: $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)
图 4 搅拌速度对对氯苯酚脱氯效率的影响

Fig.4 Effect of agitated speeds on dechlorination efficiencies of *p*-CP

2.4 对氯苯酚脱氯的表观动力学

由前面工作可知, 对氯苯酚的脱氯过程由表面化学反应控制. 对图 2 数据进行拟合发现, 对氯苯酚脱氯的表观动力学遵循一级反应, $\ln(c/c_0)$ 线性拟合的相关系数 R 均大于 0.99, 不同镍含量催化剂的表观反应速率常数(k) 如表 1 所示.

表 1 Ni/Fe 催化剂脱氯的一级表观反应速率常数
Table 1 Apparent rates constants of dechlorination of *p*-CP by different Ni/Fe catalysts

不同镍含量的催化剂/ %	k/min^{-1}	R
0.6	0.006	0.99
1.52	0.0073	0.99
2.96	0.011	0.99
3.45	0.0108	0.99

由于脱氯反应发生在 Ni/Fe 表面, 因此催化剂单位比表面的表观反应速率常数(k') 是一个很有意义的参数. 对所求解得到的 k 与催化剂的比表面积(S) 进行相关分析发现(如图 5 所示), 两者有着良

好的线性关系. 由拟合的直线方程:
 $k = 0.00291 + 0.000761 \times S$ ($R = 0.976$) 可知, 单位
 比表面对氯苯酚脱氯的 k 为 $7.61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

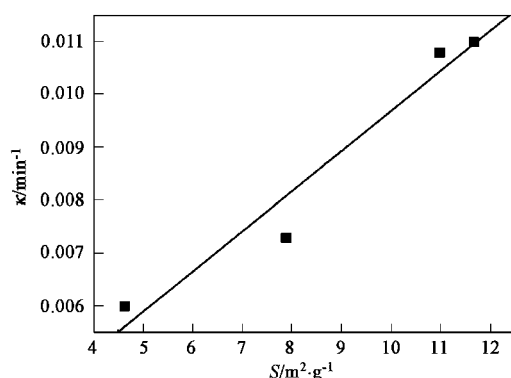
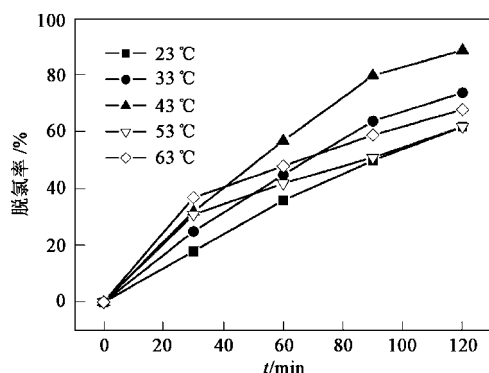


图5 表观反应速率常数与比表面积的关系

Fig.5 Relationship between apparent rates constant and specific area

2.5 温度对体系脱氯效率的影响

温度在化学反应中是一个极为重要的影响因素,不同温度下对氯苯酚的脱氯效率如图6所示. 由图6可见,当体系温度小于 43°C 时,脱氯效率随温度的升高而加快,而温度超过这一数值后,体系的脱氯效率反而随温度的升高而下降. 对氯苯酚发生脱氯反应的主要原因是吸附氢原子对其的还原作用,根据条件的不同,吸附氢原子最终有2种可能去向: ① 与吸附的对氯苯酚发生还原脱氯反应; ② 2个吸附态氢原子相结合产生氢气而逸出. 当体系温度升高超过一定的数值后,第2种途径可能成了活性氢原子的主要去向,故对氯苯酚的脱氯效率反而会有所下降. 因此,利用金属还原法进行脱氯时,反应温度不宜过高.



($\text{pH} = 2.0$, 催化剂: $9\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

图6 不同温度对对氯苯酚脱氯效率的影响

Fig.6 Effect of temperatures on dechlorination efficiencies of p-CP

3 结论

实验中所制备的 Ni/Fe 催化剂对对氯苯酚具有

较好的脱氯降解性能,电化学测试表明,催化剂表面的吸附氢原子是对氯苯酚脱氯降解的主要还原剂. 镍负载量的高低直接影响催化剂的比表面积,并对体系的脱氯速率有很大的影响. 结果表明,含 2.96% Ni 的催化剂具有最大的比表面积,同时也具有最好的脱氯性能. 对氯苯酚脱氯过程由 Ni/Fe 表面的化学反应所控制. 对不同 Ni 含量催化剂脱氯的动力学研究发现,对氯苯酚脱氯的表观动力学为一级反应,而且反应速率常数正比于催化剂的比表面积. 计算表明, Ni/Fe 单位比表面的表观速率常数(k)为 $7.61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. 温度也是影响脱氯过程的一个重要因素,当体系温度小于 43°C 时,脱氯效率随着温度的上升而加快;而超过这一温度时,升高温度反而使体系的脱氯效率下降.

参考文献:

- [1] Orth S W, Roert G W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30:66 ~ 71.
- [2] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28:2045 ~ 2053.
- [3] Chen J L, Souhail R A, James A R, et al. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, B83:243 ~ 254.
- [4] 全雙, 刘会娟, 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.
- [5] 徐新华, 卫建军, 汪大翠. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(1):76 ~ 80.
- [6] 魏红, 李克斌, 童少平, 等. 镍/铁二元金属对莠去津脱氯特性的影响 [J]. 环境科学, 2004, 25(1):154 ~ 157.
- [7] Kim Y, Carraway E R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero-valent iron and modified zero-valent irons [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(10):2014 ~ 2017.
- [8] Deng B, Burris D R, Campbell T J. Reductive of vinyl chloride in metallic iron-water systems [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(15):2651 ~ 2656.
- [9] Kulikov S M, Plekhanov V P, Tsyganok A I, et al. Electrochemical reduction dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal modified carbon cloth cathodes [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(4):527 ~ 531.
- [10] Lin H C, Tseng S K. Electrochemically reductive dechlorination of pentachlorophenol using a high overpotential zinc electrode [J]. Chemosphere, 1999, 39(13):2375 ~ 2389.
- [11] Graham L J, Jovanovic G. Dechlorination of p-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized fluidized bed: implications for sludge and liquid remediation [J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54:3085 ~ 3093.
- [12] 徐新华, 刘永, 卫建军, 等. 纳米级 Pd/Fe 双金属体系对水中 2,4-二氯苯酚脱氯的催化作用 [J]. 催化学报, 2004, 25(2):138 ~ 142.