

负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃脱氯机理研究

李智灵^{1,2}, 杨琦^{1,2}, 尚海涛^{1,2}, 席宏波^{1,2}, 郝春博^{1,2}

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)地质微生物实验室, 北京 100083)

摘要:采用实验室制备的负载型纳米 Pd/Fe 对几种常见的挥发性氯代烃: 四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、1, 1-二氯乙烯(1, 1-DCE)、氯乙烯(VC)和林丹(γ -HCH)进行了还原脱氯研究. 负载型纳米 Pd/Fe 对 PCE、TCE、1, 1-DCE、VC 和 γ -HCH 的还原脱氯符合准一级反应动力学方程, 其反应速率常数分别为 2.79 h^{-1} 、 2.35 h^{-1} 、 1.12 h^{-1} 、 2.14 h^{-1} 和 4.02 h^{-1} . 氯代烃降解过程中几乎没有中间产物生成, 终产物主要为 C_2H_6 和 C_2H_4 , 如对 TCE 进行降解时, 生成的 C_2H_6 和 C_2H_4 分别占总碳质量比的 70% 和 10%. 采用暴露在空气中 24 h 的负载型纳米 Pd/Fe 对 PCE 进行脱氯, 8 次循环后仍能对 PCE 快速完全降解, 表明负载型纳米 Pd/Fe 的稳定性能良好. 以 γ -HCH 为目标污染物对负载型纳米 Pd/Fe 的反应持久性进行了研究, 200 h 后负载型纳米 Pd/Fe 的反应性没有明显降低, 表明负载型纳米 Pd/Fe 反应持久性能良好. 温度对负载型纳米 Pd/Fe 的脱氯反应影响较大, 测得各氯代烃脱氯反应的活化能均高于 $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 对 PCE、TCE 进行了脱氯动力学模拟, 模拟结果与试验数据基本吻合, 表明负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃的脱氯, 是连串、平行及多步骤反应的结合.

关键词:负载型纳米 Pd/Fe; 表观速率常数 k_{obs} ; 活化能 E_a ; 脱氯路径模拟

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0978-07

Dechlorination Mechanisms of Chlorinated Hydrocarbons by Supported Nanoscale Pd/Fe

LI Zhi-ling^{1,2}, YANG Qi^{1,2}, SHANG Hai-tao^{1,2}, XI Hong-bo^{1,2}, HAO Chun-bo^{1,2}

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Laboratory of Geomicrobiology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Some volatile chlorinated hydrocarbons such as VC, 1, 1-DCE, TCE, PCE, γ -HCH, were dechlorinated by synthesized supported nanoscale Pd/Fe. The dechlorination reactions of PCE, TCE, 1, 1-DCE, VC, γ -HCH follow the pseudo-first order kinetics equations with the k_{obs} of 2.79 h^{-1} , 2.35 h^{-1} , 1.12 h^{-1} , 2.14 h^{-1} and 4.02 h^{-1} respectively. Little or no medial products were detected and the main end products were C_2H_6 and C_2H_4 during the dechlorination of VC, 1, 1-DCE, TCE, PCE. The total carbon ratio of C_2H_6 and C_2H_4 were 70% and 10% respectively during the dechlorination of TCE. The supported nanoscale Pd/Fe particles after exposed to air for 24 h were used for 8 cycle experiments and the results indicate that the particles have favorable stability. The reactivity has no obvious decrease after 200 hours' successive dechlorination experiments of γ -HCH which indicates that the particles represent good durability. The reaction activation energy of all the chlorinated hydrocarbons are bigger than $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ which shows that the surface-chemical reaction rather than diffusion is the rate-limiting step in the metal-mediated dechlorination process. A consistence between the experimental data and simulated curves indicates that the multi-step reaction pathways proposed offer a better explanation of the reaction mechanisms than sequential hydrogenolysis reactions in the transformation of chlorinated hydrocarbons by supported nanoscale Pd/Fe.

Key words: supported nanoscale Pd/Fe; rate constant k_{obs} ; activation energy; dechlorination simulation

自 1997 年 Wang 等^[1~3]探索利用纳米 Fe^0 及 Pd/Fe 对有机氯进行脱氯处理以来, 纳米 Fe 及其双金属以其高的比表面积、表面能及反应活性等优势, 逐步取代零价铁, 成为地下水原位修复和污水氯代有机物处理领域的研究热点^[4~6]. Al_2O_3 、活性炭等作为金属颗粒的载体使用, 能够使金属表面活性位点分布更均匀, 并避免因反应时间过长在双金属表面形成氧化金属膜, 因此负载的金属体系在实际中应用更广泛^[7]. Anna 等^[8]发现负载的钯、镍能够快速脱氯水中的 1, 2-二氯乙烷, 且负载的钯镍双金属稳定性良好. 本研究所使用的金属颗粒, 为氧化铝负载

的纳米双金属体系.

关于金属纳米颗粒-水界面上脱氯反应机理的研究一直是国内外学者的研究热点和难点^[7~11]. Arnold 等^[12]提出用零价铁还原氯代烃可能遵循 β -消除及连串反应机理. Rajagopal 等^[13]用零价铁降解 1, 2-二溴乙烷过程中, 提出了 β -消除与氢解作用相

收稿日期: 2007-05-05; 修订日期: 2007-07-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578151); 北京市教委产学研项目(51900265005); 北京市自然科学基金项目(50578151)

作者简介: 李智灵(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: fling_0703@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yq@cugb.edu.cn

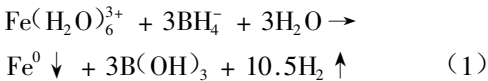
互结合的理论.有关纳米双金属体系的脱氯机理研究目前国内外还鲜见报道.

本研究通过实验室自制的负载型纳米 Pd/Fe 对几种氯代烃(如 PCE、TCE、1,1-DCE、VC 和 γ -HCH)的脱氯动力学进行了分析,并通过产物分析及活化能测定,探讨了负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃的脱氯反应机理并建立了脱氯动力学模型,旨在为地下水及废水中含氯有机物的催化还原脱氯提供理论依据.

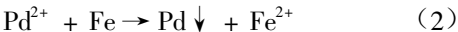
1 材料与方法

1.1 纳米 Pd/Fe 双金属的制备

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸入定量灼烧后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末,于 90°C 干燥箱中搅拌至干,研匀后在 110°C 下烘 2 h.将所得的均匀细粉浸入水-乙醇溶液中,于厌氧箱(YQX-II 型厌氧培养箱)中($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)逐滴加入 NaBH_4 (天津津科,分析纯)至反应不再有氢气产生,静止使反应完全.反应过程如下:



将生成的黑色固体颗粒用去氧去离子水洗涤后,加入定量的氯化钯(北京化学试剂公司, $\text{Pd} \geq 59.8\%$)水溶液浸泡至溶液上清液颜色由橙黄色变成无色,反应如下:



再用去氧去离子水和无水乙醇(分析纯)各洗涤 3 遍,于厌氧箱中烘干,得到的黑色固体粉末即为负载的 Pd/Fe 双金属.

1.2 催化剂的表征

纳米 Pd/Fe 催化剂的比表面积用氮气吸附法测定(Autosorb-1 型表面与孔隙度分析仪,美国);其组

织结构和元素分布由日本日立公司 H8100 透射电子显微镜测定,测定前先以乙醇溶液为分散剂,超声分散 10 min;其表面形态由日立 S450 扫描电子显微镜测定,测试前先用日立 HUS5GD 高真空镀膜仪对样品高压镀金.

1.3 间歇反应实验

间歇反应实验在 140 mL 的反应瓶中进行.瓶中加入定量负载型纳米 Pd/Fe 催化剂和一定浓度目标污染物的水溶液,瓶口用带聚四氟乙烯膜的橡胶塞密封,置于恒温水浴振荡箱中振荡,定期用注射器取样(温度 25°C , 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$). PCE、TCE、1,1-DCE、VC 和 γ -HCH 等目标污染物取液体样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤并用正己烷萃取后,采用 HP6890 自动进样气相色谱仪测定.色谱柱型号:HP-5(厚度 $0.25 \mu\text{m}$, 内径 0.2 mm).产物分析取气体样,用岛津 GC14B 测定,柱型:ULBONHR, FID 检测器.

2 结果与分析

2.1 颗粒表征

当 Pd、Fe 含量分别为 0.2%(质量比)和 30%(质量比)时,实验测得的比表面积为 $15.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是还原铁粉比表面积的 100 多倍(铁粉为 $0.149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [14]).图 1 为负载型纳米 Pd/Fe 的 TEM 及 SEM 图.由图 1(a)可以看出,纳米铁粒状聚集成团,不规则地分布在氧化铝的铝氧键空间内;图 1(b)显示纳米钯铁以圆球状分散开来,粒径较小,铁和钯的平均粒径均在纳米级范围内.

2.2 负载型纳米 Pd/Fe 脱氯氯代烃的动力学研究

假设负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃的脱氯反应遵循一级反应动力学方程,以 $\ln(c/c_0)$ - t 曲线做图,如图 2 所示.

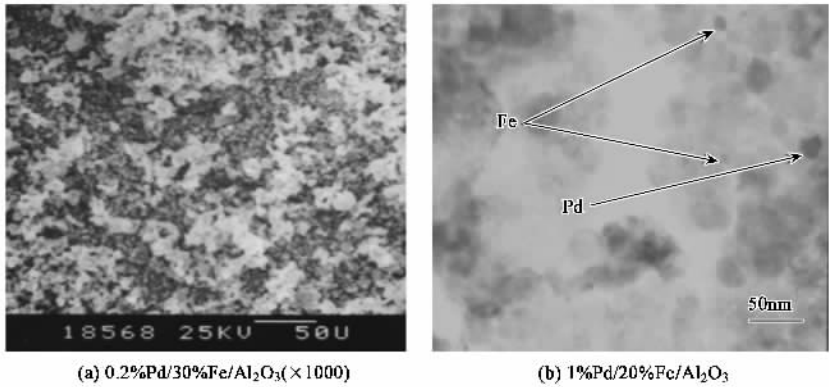
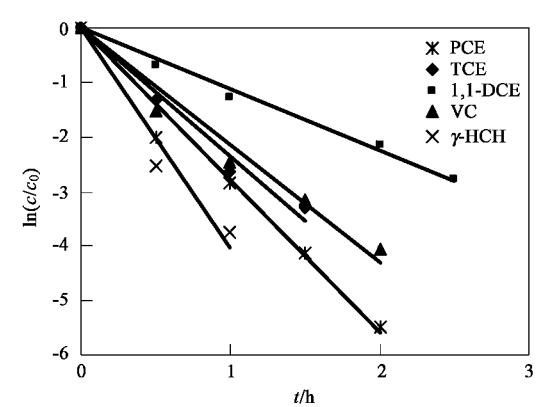


图 1 Pd/Fe/Al₂O₃ 的 TEM 及 SEM 图
Fig.1 TEM and SEM images of Pd/Fe/Al₂O₃



钯含量 0.2%，催化剂用量为 5 g·L⁻¹，温度为 25℃，pH 为 5

图 2 4 种氯代烃的脱氯动力学

Fig.2 Dechlorination kinetics for difference chlorinated hydrocarbons

由图 2 可知，该反应条件下负载型纳米 Pd/Fe 对 PCE、TCE、1,1-DCE、VC、 γ -HCH 的脱氯反应均符合准一级反应动力学方程，模拟结果中直线的线性良好， R^2 均大于 0.9，一级反应动力学方程分别为：

$$\ln(c/c_0) = -2.7928t \quad R^2 = 0.9763$$

$$\ln(c/c_0) = -2.3472t \quad R^2 = 0.9746$$

$$\ln(c/c_0) = -1.1174t \quad R^2 = 0.9906$$

$$\ln(c/c_0) = -2.1424t \quad R^2 = 0.9651$$

$$\ln(c/c_0) = -4.0200t \quad R^2 = 0.9506$$

可见负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃的脱氯，符合准一级反应动力学方程。其中负载型纳米 Pd/Fe 脱氯 PCE、TCE、1,1-DCE、VC、 γ -HCH 的反应速率常数 k_{obs} 分别为 2.7928 h⁻¹、2.3472 h⁻¹、1.1174 h⁻¹、2.1424 h⁻¹ 以及 4.0200 h⁻¹。反应的半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 0.25 h、0.29 h、0.62 h、0.32 h 和 0.17 h。

2.3 氯代乙烯脱氯产物分析

图 3 ~ 6 分别为负载型纳米 Pd/Fe 催化脱氯

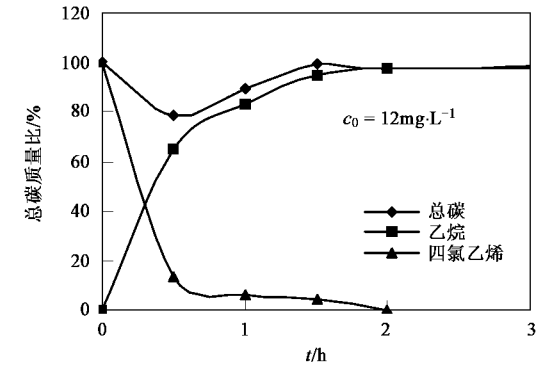


图 3 Pd/Fe/Al₂O₃ 降解 PCE 的产物分析

Fig.3 Product analysis of PCE dechlorination by Pd/Fe/Al₂O₃

PCE、TCE、1,1-DCE 和 VC 的脱氯产物分析。各反应的初始条件为：Pd 含量 0.2%，催化剂投加量 5 g·L⁻¹，温度 25℃，pH 约为 5.00。纵坐标表示某时刻 t 测得的反应物与所有产物碳量之和与初始碳量的比值。

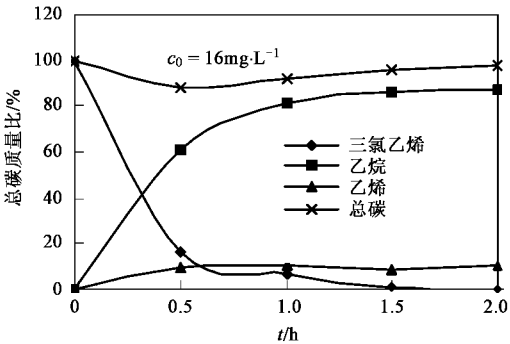


图 4 Pd/Fe/Al₂O₃ 降解 TCE 的产物分析

Fig.4 Product analysis of TCE dechlorination by Pd/Fe/Al₂O₃

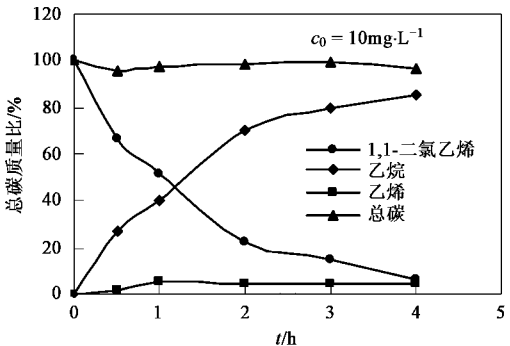


图 5 Pd/Fe/Al₂O₃ 降解 1,1-DCE 的产物分析

Fig.5 Product analysis of 1,1-DCE dechlorination by Pd/Fe/Al₂O₃

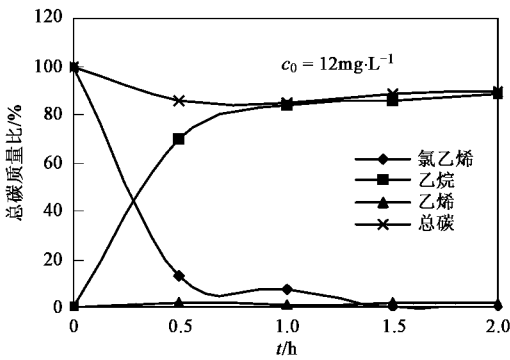


图 6 Pd/Fe/Al₂O₃ 降解 VC 的产物分析

Fig.6 Product analysis of VC dechlorination by Pd/Fe/Al₂O₃

由图 3 可见，PCE 在 2 h 内降解完全(催化剂投加量为 5 g·L⁻¹)，降解产物 C₂H₆ 随着 PCE 浓度的降

低而明显增加.1 h 后 C_2H_6 的生成量约为 82% (占初始总碳的质量百分比,下同),没有其他中间产物检出.图 4 中,TCE 在 1.5 h 内降解完全,降解产物 C_2H_6 随着 TCE 浓度的降低而持续稳定增加.1 h 后 C_2H_6 的生成量约为 80%,反应过程中生成一定量的 C_2H_4 ,约占 9% ~ 11%.1,1-DCE 降解速率稍慢,4 h 后去除率接近 100%, C_2H_6 和 C_2H_4 分别占到 85% 和 5%.VC 的降解速率也非常快,反应进行 0.5 h 时,有微量 C_2H_4 被检出,随后消失, C_2H_6 是反应的唯一终产物.

2.4 反应活化能

在对反应机理探讨过程中,可借助活化能来辅助反应机理的推断.Brezonik^[15]提出在溶液中受扩散作用控制的反应通常活化能很低(8 ~ 21 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),而受表面反应控制的反应活化能通常较高(> 29

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).Su 等^[16]用零价铁脱氯 TCE 和 CT 时发现,在以金属为介质的脱卤反应中,速率决定步骤是表面化学反应而非扩散作用.

在不同反应温度下,作 $\ln(c/c_0)-t$ 曲线图,拟合得到不同温度下的表观速率常数 k_{obs} ,然后再由 $\ln k_{\text{obs}}-T^{-1}$ 曲线图可以求得表观活化能 E_a .

2.4.1 负载型纳米 Pd/Fe 脱氯反应活化能测定

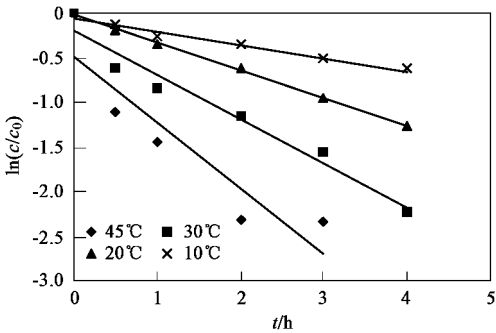
表 1 为负载型纳米 Pd/Fe 脱氯各种氯代烃求得的活化能 E_a 及各反应的指前因子 A .对于一个具体的反应, E_a 为常数,而 A 为与温度无关的常数.负载型 Pd/Fe 脱氯 PCE、TCE、 γ -HCH、1,1-DCE 的过程中,反应活化能均大于 29 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ——化学控制反应的最低能量^[12],推断反应的速率决定步骤是发生在表面的化学反应而不是扩散.

2.4.2 与纳米铁的比较

表 1 测得的各种氯代烃活化能
Table 1 Activation energy value of chlorinated hydrocarbons

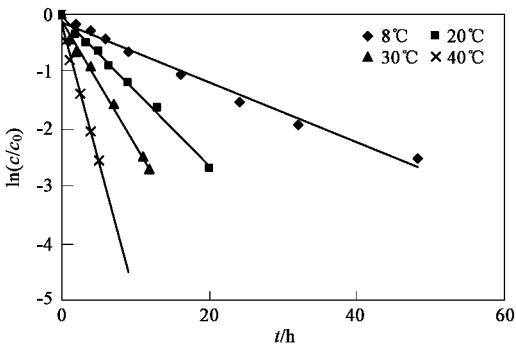
指标	PCE	TCE	γ -HCH	1,1-DCE
活化能 $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	34.1	37.8	39.7	42.0
指前因子 A/s^{-1}	3.495 7E+02	2.114 1E+03	3.888 5E+01	2.704 6E+03

图 7 和图 8 分别为温度对纳米铁和负载型纳米 Pd/Fe 脱氯 1,1-DCE 反应速率的影响曲线,图 9 为 $\ln k_{\text{obs}}-T^{-1}$ 曲线.如图 9 纳米铁和负载型纳米 Pd/Fe



钯含量 0.2%, 催化剂用量 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 5
图 8 不同温度下 Pd/Fe/ Al_2O_3 降解 1,1-DCE 速率

Fig.8 1,1-DCE dechlorination under different temperatures



钯含量 0.2%, 催化剂用量 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, pH 为 5
图 7 不同温度下纳米铁降解 1,1-DCE 速率

Fig.7 1,1-DCE dechlorination under different temperatures

的 $\ln k_{\text{obs}}-T^{-1}$ 关系曲线分别为:

$$\begin{aligned} \ln k &= -5\,688.7/T + 9.241\,7, \\ R^2 &= 0.987\,5, E_a = 47.3\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \ln k &= -5\,057.9/T + 7.902\,7, \\ R^2 &= 0.995\,7, E_a = 42.0\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可知纳米铁和负载型纳米 Pd/Fe 脱氯 1,1-DCE

时,其活化能从 47.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fe) 降低到 42.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Pd/Fe).在催化剂存在的条件下反应的活化能应比同条件下无催化剂反应的活化能低,本实验结果与这一结论相一致,推断 Pd 在整个过程中起着催化剂的作用,它的存在提供了更多的表面活性位点,加快了反应速率.

2.5 负载型纳米 Pd/Fe 的稳定性及持久性分析

稳定性和持久性是衡量材料性质的主要参数,因此对实验室配制的负载型纳米 Pd/Fe 进行了稳定性和持久性实验,为其在环境修复中的实际应用提

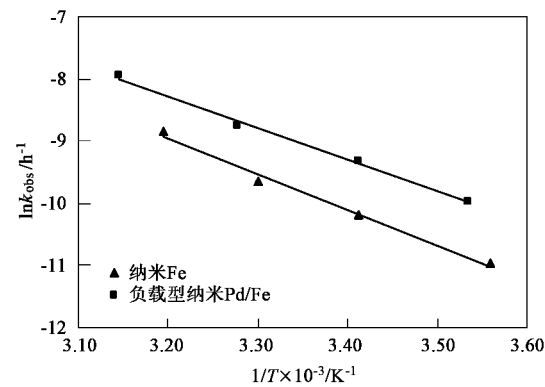


图9 负载型 Pd/Fe/Al₂O₃ 和纳米 Fe 对 1,1-DCE 脱氯的活化能分析

Fig.9 Estimation of activation energy for the dehalogenation of PCE by nanoscale Pd/Fe/ Al₂O₃ and Fe

供理论依据。

图 10 是在空气中暴露 24 h 后的负载型纳米 Pd/Fe 进行脱氯 PCE 的多周期实验结果. 最初将 1 μL PCE 注入到反应瓶里(钯含量 0.2%, 催化剂用量为 6 g·L⁻¹, 温度为 25℃, pH 约为 7), 然后增大 PCE 的量(2 μL、3 μL、5 μL). 如图 10 所示, 每个循环中加入的 PCE 在短时间内均能被完全降解。

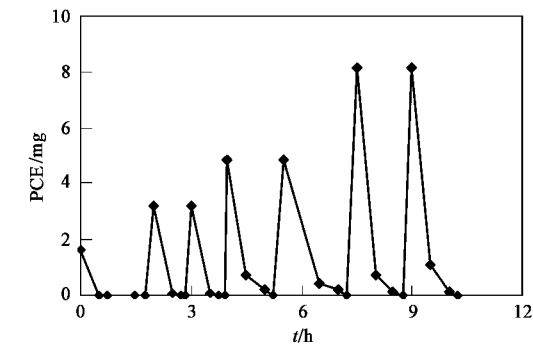


图 10 纳米 Pd/Fe/Al₂O₃ 脱氯 PCE 的多周期实验

Fig.10 Periodic experiment of PCE dechlorination with nanoscale Pd/Fe/Al₂O₃

图 11 为 200 h 内负载型纳米 Pd/Fe 脱氯 γ-HCH 的三循环实验结果(钯含量 0.2%, 催化剂用量为 6 g·L⁻¹, 温度为 25℃, pH 值约为 7, 初始浓度为 9.3 mg·L⁻¹). 整个实验中负载型纳米 Pd/Fe 的反应活性没有明显的降低, 最后测得溶液中 Cl⁻ 的积累量为总氯的 70%, 可能是由于负载型纳米 Pd/Fe 对 γ-HCH 产生了一定量吸附所致。

2.6 脱氯动力学模拟及反应路径

由于实验中恒温振荡箱转速很快(200

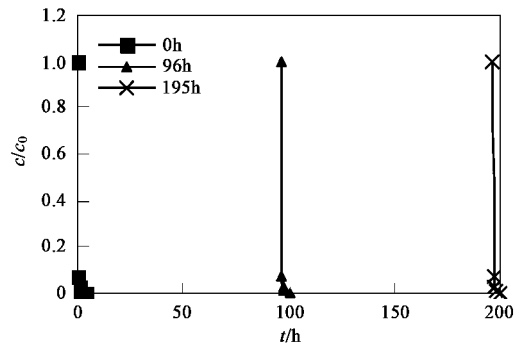


图 11 负载型纳米 Pd/Fe 脱氯 γ-HCH 的持久性测试

Fig.11 Test of durability of nanoscale Pd/Fe/Al₂O₃ with γ-HCH

r·min⁻¹), 基本上可以排除质量传递对反应的影响^[4,17], 而且低浓度氯代烃在固体表面的吸附过程也相当快, 结合活化能计算结果, 可认为反应速率的决定步骤为发生在固体表面的化学反应。

2.6.1 连串脱氯路径模拟

Matheson 等^[18,19] 提出用零价纳米铁脱氯 CCl₄ 和 C₂Cl₄ 时, 遵循连串反应路径。

首先对 PCE 进行连串脱氯模拟(如图 12)。

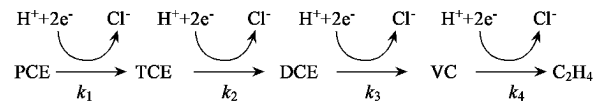


图 12 PCE 的连串脱氯

Fig.12 Sketch of sequential reaction pathway of PCE

其对应的反应速率方程如下:

$$\frac{d(\text{PCE})}{dt} = -k_1(\text{PCE}) \tag{3}$$

$$\frac{d(\text{TCE})}{dt} = +k_1(\text{PCE}) - k_2(\text{TCE}) \tag{4}$$

$$\frac{d(\text{DCE})}{dt} = +k_2(\text{TCE}) - k_3(\text{DCE}) \tag{5}$$

$$\frac{d(\text{VC})}{dt} = +k_3(\text{DCE}) - k_4(\text{VC}) \tag{6}$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = +k_4(\text{VC}) \tag{7}$$

式中 k₁、k₂、k₃、k₄ 分别为 PCE、TCE、DCE、VC 降解的反应速率常数. 模拟结果见图 13. 由图 13 可知, 产物组成中 C₂H₄ 总量(以 C 计, 下同)占到了 40%, TCE、DCE、VC 分别约为 5%、30%、20%. 而本实验对 PCE 的脱氯中 TCE、DCE、VC 以及 C₂H₄ 这 4 种可能的中间产物均未检出, 如此大的差距说明单一的连串脱氯不能构成 PCE 脱氯的主要反应路径。

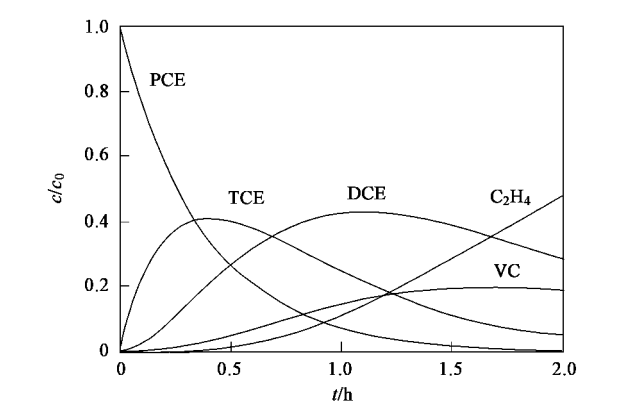


图 13 PCE 的连串模拟曲线

Fig.13 Simulation of sequential dechlorination reactions of PCE

2.6.2 连串-平行、多相反应相结合路径模拟

Roberts 等^[20,21]发现,发生在金属-水界面上的化学物质与金属表面的相互作用可能存在非常复杂的反应路径,包括平行反应和多步骤反应.图 14 给出了 PCE 连串和平行脱氯多步骤反应机理图.

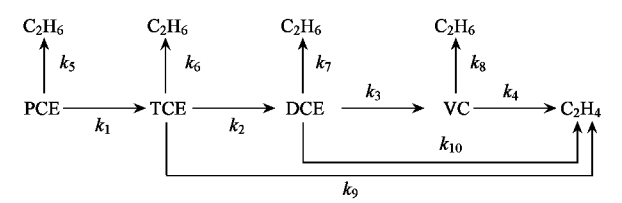


图 14 PCE 的多步骤脱氯

Fig.14 Sketch of multi-step reaction pathway of PCE

其对应的反应速率方程如下:

$$\frac{d(\text{PCE})}{dt} = -(k_1 + k_5)(\text{PCE}) \tag{8}$$

$$\frac{d(\text{TCE})}{dt} = -(k_2 + k_6 + k_9)(\text{TCE}) + k_1(\text{PCE}) \tag{9}$$

$$\frac{d(\text{DCE})}{dt} = k_2(\text{TCE}) - (k_7 + k_3 + k_{10})(\text{DCE}) \tag{10}$$

$$\frac{d(\text{VC})}{dt} = k_3(\text{DCE}) - (k_8 + k_4)(\text{VC}) \tag{11}$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = k_4(\text{VC}) + k_{10}(\text{DCE}) + k_9(\text{TCE}) \tag{12}$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} = (k_5 + k_6 + k_7 + k_8)(\text{PCE}) \tag{13}$$

式中, $k_1、k_2、k_3、k_4$ 为连串反应的速率常数,而 k_9 和 k_{10} 为平行反应的速率常数, $k_5、k_6、k_7、k_8$ 是几种氯代烃生成 C_2H_6 的速率常数, $k_1 + k_5、k_6 + k_2 + k_9、k_{10} + k_7 + k_3、k_8 + k_4$ 的值分别等于 PCE、TCE、1,1-DCE、VC 的脱氯实验数据计算得出的反应速率

常数.由于 PCE 降解过程中没有检测到 TCE、DCE、VC 和 C_2H_4 ,可将 $k_1、k_2、k_3、k_4$ 的值设为很小.根据方程(8)~(13)进行模拟,分别得到 TCE 和 PCE 的模拟脱氯曲线图,如图 15 和 16 所示.

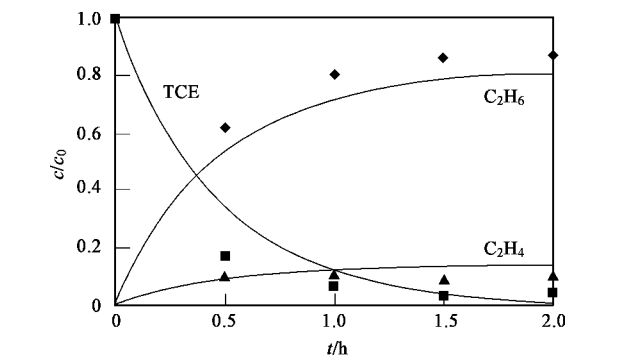


图 15 TCE 的多步骤模拟结果及实验数据点

Fig.15 Simulation of multi-step dechlorination reactions of TCE with the experimental data entered

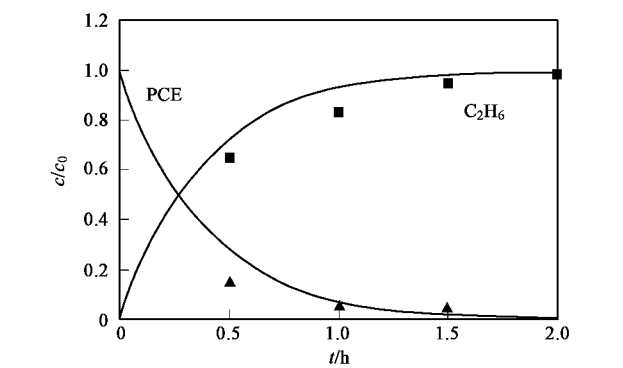


图 16 PCE 的多步骤模拟结果及实验数据点

Fig.16 Simulation of multi-step dechlorination reactions of PCE with the experimental data entered

模拟曲线与实验数据点进行比较,发现拟合曲线与试验数据具有很好的一致性,其中 $k_5、k_6、k_7、k_8、k_9$ 和 k_{10} 的最佳值分别为 $2.62\text{ h}^{-1}、1.73\text{ h}^{-1}、0.86\text{ h}^{-1}、1.19\text{ h}^{-1}、0.30\text{ h}^{-1}$ 和 0.2 h^{-1} .另外,未知反应过程产生的 C_2H_6 ,使 PCE、TCE 脱氯模拟过程中的总碳质量比趋于平衡.说明上述反应路径很好的阐述了负载型纳米 Pd/Fe/ Al_2O_3 脱氯氯代烃的反应机理,表明负载型纳米 Pd/Fe/ Al_2O_3 脱氯氯代烃的过程是连串反应与平行多步骤反应的结合.

3 结论

(1)根据 TEM 及 SEM 的结果分析,显示采用先浸渍,液相还原,然后还原沉淀的方法可制得负载型

Pd/Fe 双金属.透射电镜显示 Pd 和 Fe 粒径均在纳米级范围内.同时负载型纳米 Pd/Fe 显示出良好的持久性和稳定性.

(2)负载型纳米 Pd/Fe 对几种氯代烃如 PCE、TCE、1,1-DCE、VC 和 γ -HCH 的脱氯均符合准一级反应动力学方程,其中氯代乙烯烃降解过程中几乎没有中间产物生成,终产物主要为 C_2H_6 和 C_2H_4 .

(3)通过改变温度探讨温度对脱氯反应影响,测得几种氯代烃脱氯反应的活化能均高于 $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.在一定程度上说明了负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃的脱氯以表面化学反应为主.

(4)对 PCE、TCE 进行脱氯路径的动力学模拟,模拟结果显示:单一的连串反应不能很好的对氯代烃脱氯路径进行模拟.负载型纳米 Pd/Fe 对 PCE、TCE 的脱氯路径,是连串、平行及多相反应的结合.

参考文献:

- [1] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(7): 2154-2156.
- [2] 程荣,王建龙,Zhang W X. 纳米 Fe^0 作用下 4-氯酚的脱氯特性及机理[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 578-583.
- [3] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **191**(1-2): 97-105.
- [4] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with $Fe(0)$ particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(9): 1794-1805.
- [5] 童少平,胡丽华,魏红,等. Ni/Fe 二元金属脱氯降解对氯苯酚的研究[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 59-62.
- [6] 吴德礼,王红武,马鲁铭. Ag/Fe 催化还原体系处理水体中氯代烃的研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(9): 1802-1807.
- [7] Zhang F, Chen J P, Zhang H J, *et al.* The study on the dechlorination of OCDD with Pd/C catalyst in ethanol-water solution under mild conditions[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**: 1716-1722.
- [8] Srebrowata A, Juszczak W, Kaszkur Z, *et al.* Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium-nickel catalysts [J]. *Catalyst Today*, 2006, **124**(1-2): 28-35.

- [9] Burris D R, Campbell T J, Manoranjan V S. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(11): 2850-2855.
- [10] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution using Fe^0 [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**: 66-71.
- [11] Schreier C G, Reinhard M. Transformation of chlorinated organic compounds by iron and manganese powders in buffered water and in landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 1994, **29**(8): 1743-1753.
- [12] Arnold W A, Roberts A L. Development of a quantitative model for chlorinated Ethylene reduction by zero-valent metals [A]. 213th National Meeting, San Francisco, CA, American Chemical Society, 1997. 76-77.
- [13] Rajagopal V K, Burris D R. Reduction of 1,2-dibromoethane in the presence of zero-valent iron [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 1997, **18**(8): 1779-1782.
- [14] 徐新华,金剑,卫建军,等. 纳米 Pd/Fe 双金属对 2,4-二氯酚的脱氯机理及动力学[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(4): 561-567.
- [15] Brezonik P L. Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems[M]. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 754.
- [16] Su C, Puls R W. Kinetics of trichloroethylene reduction by zerovalent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**: 163-168.
- [17] Arnold W A, Ball W P, Roberts A L. Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, **40**: 183-200.
- [18] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**: 2045-2053.
- [19] Schreier C G, Reinhard M. Transformation of chlorinated organic compounds by iron and manganese powders in buffered water and in landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 1994, **29**: 1743-1753.
- [20] Roberts A L, Totten L A, Arnold W A, *et al.* Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent Metals [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(8): 2654-2659.
- [21] Deng B, Campbell T J, Burris D R. Hydrocarbon formation in metallic iron/water systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**: 1185-1190.