

Ni/Fe 双金属对 PCE 脱氯影响因素研究

何小娟, 汤鸣皋, 沈照理, 崔卫华, 徐 鹏

(中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 以四氯乙烯(PCE)为目标污染物, 利用批试验研究 Ni/Fe 双金属对氯代烃脱氯的影响因素。结果表明: (1) 当参加反应的 Ni/Fe 双金属分别为 10 g 和 20 g 时, 反应速率常数 k_{obs} 分别为 0.0477 h^{-1} 和 0.0970 h^{-1} , 说明增加参加反应的 Ni/Fe 双金属的质量可提高脱氯速率; (2) 当粒度分别为 20~40 目、40~65 目和 80~100 目时, k_{obs} 分别为 0.0477 h^{-1} , 0.0598 h^{-1} 和 0.0886 h^{-1} , 说明选用 Ni/Fe 双金属颗粒越小脱氯速率越快; (3) 当 Ni/Fe 质量比分别为 0.024%, 0.048% 和 0.072% 时, 所得 k_{obs} 分别为 0.0477 h^{-1} , 0.0662 h^{-1} 和 0.0734 h^{-1} , 说明 Ni/Fe 双金属系统中 Ni/Fe 质量比越高脱氯效果越好, 但最优 Ni/Fe 质量比还有待于进一步研究。

关键词: Ni/Fe 双金属; 四氯乙烯(PCE); 质量; 粒度; Ni/Fe 质量比。

中图分类号: X505

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)03-0337-04

作者简介: 何小娟(1976—), 女, 中国地质大学(北京)水资源与环境学院博士研究生, 从事地下水有机污染恢复与治理研究。E-mail: hxj5000@sohu.com

氯代烃污染治理是近年来国内外环境问题的热门领域^[1,2], 自 1992 年 Gillham 等^[3]报道利用零价铁腐蚀产生的电子可使氯代烃产生还原性脱氯以来, 零价铁脱氯技术以其成本低廉和处理效果好而倍受关注^[4~8]。但零价铁在脱氯过程中的一些不良表现^[4,5,9]限制了零价铁技术的进一步发展, 其改进成为该领域研究的新方向。Mallat 等^[10]研究发现, 在零价铁表面镀上另一种还原电位高的金属后形成的双金属系统, 可加快零价铁腐蚀速度和提高零价铁参加反应的活性, 从而大大改善零价铁对氯代烃的脱氯速率^[11,12], 克服了零价铁存在的一些缺陷, 具有广泛的应用前景。目前双金属脱氯技术的研究尚处于起步阶段, 相关文献报道较少。本文以四氯乙烯(PCE)为目标污染物, 重点研究 Ni/Fe 双金属对其脱氯的影响因素。

1 试验方法

1.1 试验样品的制备

(1) 试验材料。PCE 溶液的配制: 用甲醇作溶剂

溶解 PCE, 甲醇和 PCE 的体积比为 1:500, 然后用自来水稀释至一定浓度; 机械加工厂的生铁废料, 粒度为 20~40 目、40~65 目、80~100 目; 质量浓度为 120 mg/L 的 NiCl_2 溶液。

(2) Ni/Fe 双金属制备。制备 Ni/Fe 质量比为 0.024% 的双金属: 称取 10 g 铁屑置于 100 mL 的盐水瓶中, 用浓度为 0.05 mol/L HCl 洗 5~6 遍, 再用蒸馏水冲洗 5~6 遍, 加入 20 mL 上述 NiCl_2 溶液, 放在水浴振荡器上反应 24 h 后取出, 用蒸馏水冲洗 5~6 遍后直接加入配制的 PCE 溶液进行反应。若要改变 Ni/Fe 质量比, 只需改变加入 NiCl_2 溶液的体积。如制备 Ni/Fe 质量比为 0.048% 时, 则需加入 40 mL NiCl_2 溶液。

1.2 试验方法、步骤及仪器条件

(1) 仪器设备: 恒温水浴振荡器、HP-6890 气相色谱仪、HP-7694 自动顶空进样器。

(2) 试验方法: 批试验, 用以上方法制备的 Ni/Fe 双金属作为反应介质降解 PCE 溶液, 测定不同反应时间上 PCE 质量浓度, 以确定反应性能、反应速率、影响因素及降解半衰期。设一组空白对照样, 其中只装 PCE 溶液, 其他反应条件不变, 目的是用来监测试验条件的控制情况。

表 1 Ni/Fe 双金属降解 PCE 结果

Table 1 PCE degradation using Ni/Fe

($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

反应时间/h	空白样	质量/g		粒度/目			双金属质量比/ %		
		10	20	20~40	40~65	80~100	0.024	0.048	0.072
0	1 998	1 998	1 998	1 998	1 998	1 998	1 998	1 998	1 998
3	1 995	1 562	1 163	1 562	1 401	1 152	1 562	1 438	1 301
7	1 991	1 282	767	1 282	1 175	834	1 282	1 101	950
13	2 014	910	481	910	875	552	910	806	711
21	1 992	857	328	857	625	383	857	546	500

(3) 试验步骤:在制备的 Ni/Fe 双金属中注入配制好的 PCE 溶液,聚四氟乙烯膜封盖后放入水浴振荡器中,保持 20 ℃ 的恒温条件,隔一段时间取样测定.取 5 mL 纯净水加入到 10 mL HP 顶空瓶中,用气密型注射器抽取 50 μL 水样,将注射器针头插入纯净水液面以下后快速注入,用带聚四氟乙烯膜的塞子封盖.自动顶空方法进样于气相色谱仪上测定 PCE 质量浓度(由外标法定量),该方法的检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$.整个实验过程中每一步骤均快速完成以减少挥发性组分的流失.

(4) 仪器条件:HP-6890 部分,进样口温度 160 ℃;色谱柱柱流量 1.0 mL/min;炉温 70 ℃;保留时间 10 min;检测器 ECD 温度 300 ℃^[13].顶空部分,瓶区 50 ℃;Loop 60 ℃;传输线 70 ℃;瓶平衡时间 10 min;注射时间 1.00 min;振摇时间 5 min;载气流量约 30 mL/min.

2 试验结果与分析

表 1 为 Ni/Fe 双金属降解 PCE 试验结果.从表 1 中可以看出,空白样在反应过程中基本不变,说明反应体系中 PCE 质量浓度的下降不是由于反应控制不当引起的,而是由于反应体系中存在 Ni/Fe 双金属.

2.1 不同质量的双金属对 PCE 脱氯结果

为方便描述,把 10 g 和 20 gNi/Fe 双金属系统分别记为 1 Ni 和 2 Ni.图 1 为 2 个体系中 PCE 的 ρ_B-t 曲线和 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归曲线.从图 1 和表 1 中可以看出 2Ni 系统中 PCE 质量浓度下降快于 1Ni 系统,当反应进行 21 h,2Ni 系统中 PCE 质量浓度为 328 $\mu\text{g/L}$,而 1Ni 系统中 PCE 质量浓度为 857 $\mu\text{g/L}$.作 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归,得出 Ni/Fe 双金属对 PCE 的脱氯反应符合准一级反应动力学方程,求出 2Ni 系统对 PCE 降解的方程为: $\rho(2\text{Ni})=1998\text{e}^{-0.0970t}$,相关系数 R^2 为 0.8917($n=5,R=-0.9443$),反应速率常数

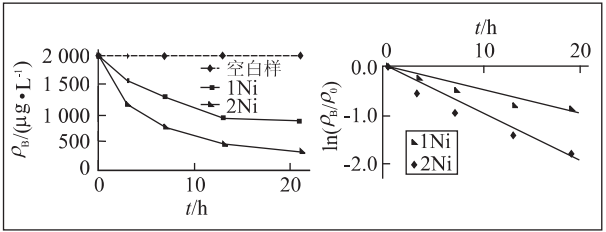


图 1 1Ni 和 2Ni 体系 PCE 的 ρ_B-t 曲线和 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归曲线

Fig. 1 ρ_B-t curves and $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ regression curve of PCE in 1Ni and 2Ni systems

$k_{\text{obs}}=0.0970\text{ h}^{-1}$,半衰期 $t_{1/2}=\ln 2/k_{\text{obs}}=7.15\text{ h}$;而 1Ni 系统中 PCE 降解方程为 $\rho(1\text{Ni})=1998\text{e}^{-0.0477t}$,相关系数 R^2 为 0.8550($n=5,R=-0.9247$),反应速率常数 $k_{\text{obs}}=0.0477\text{ h}^{-1}$,半衰期 $t_{1/2}=\ln 2/k_{\text{obs}}=14.53\text{ h}$.由此可知,增加参加反应的 Ni/Fe 双金属质量可使 PCE 脱氯加快,原因在于反应物质量的增加,加大了可以提供电子的零价铁表面,有利于反应的进行.

2.2 不同粒度的双金属降解 PCE 结果

把 20~40 目、40~65 目和 80~100 目这 3 种不同粒度的 Ni/Fe 双金属分别记为 A、B 和 C.图 2 为 A、B 和 C 3 个系统中 ρ_B-t 曲线和 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归曲线.由图 2 和表 1 可以看出,C 的反应速率快

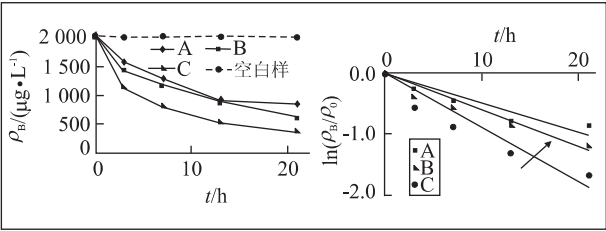


图 2 不同粒度 Ni/Fe 系统 ρ_B-t 曲线和 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归曲线

Fig. 2 ρ_B-t curves and $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ regression curves of PCE using Ni/Fe at different grain levels

于 B, 快于 A. 当反应进行 21 h, A 中 PCE 质量浓度为 $857 \mu\text{g/L}$, B 中 PCE 质量浓度为 $625 \mu\text{g/L}$, 而 C 中 PCE 质量浓度为 $383 \mu\text{g/L}$. 作回归后得出, A 体系对 PCE 脱氯的方程为: $\rho(A) = 1998 e^{-0.0477t}$, 相关系数 $R^2 = 0.8550$ ($n=5$, $R=-0.9247$), 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.0477 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2} = 14.53 \text{ h}$; B 体系对 PCE 脱氯的方程为: $\rho(B) = 1998 e^{-0.0598t}$, 相关系数 $R^2 = 0.9309$ ($n=5$, $R=-0.9648$), 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.0598 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2} = 11.59 \text{ h}$; C 体系对 PCE 脱氯的方程为: $\rho(C) = 1998 e^{-0.0886t}$, 相关系数 $R^2 = 0.8740$ ($n=5$, $R=-0.9349$), 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.0886 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2} = 7.82 \text{ h}$. 可见, 粒度越小脱氯速率越快, 其原因是颗粒粒度越小拥有的比表面积越大. 当反应物的质量相同时, 小粒度反应体系拥有的零价铁比表面积比大粒度反应体系的大, 与反应液接触的零价铁表面就多, 能提供电子的零价铁表面也多, 反应进行得越快.

2.3 不同质量比的双金属降解 PCE 结果

试验中采用 3 种 Ni/Fe 质量比双金属, 分别为 0.024% , 0.048% 和 0.072% , 为方便描述将这三者分别记为 Ni_1 , Ni_2 和 Ni_3 . 图 3 为 Ni_1 , Ni_2 和 Ni_3 体系中 PCE 的 ρ_B-t 曲线和 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归曲线. 从图 3 和表 1 中可以看出, Ni_3 的质量浓度下降速率快于 Ni_2 , Ni_2 又快于 Ni_1 . 当反应进行 21 h, Ni_3 体系中 PCE 的质量浓度为 $500 \mu\text{g/L}$, Ni_2 体系中为 $546 \mu\text{g/L}$, Ni_1 体系中为 $857 \mu\text{g/L}$. 作回归后得出 Ni_1 体系对 PCE 脱氯的方程为: $\rho(\text{Ni}_1) = 1998 e^{-0.0477t}$, 相关系数 $R^2 = 0.8550$ ($n=5$, $R=-0.9247$), 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.0477 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2} = 14.53 \text{ h}$; Ni_2 体系对 PCE 脱氯的方程为: $\rho(\text{Ni}_2) = 1998 e^{-0.0662t}$, 相关系数 $R^2 = 0.9551$ ($n=5$, $R=-0.9773$), 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.0662 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2} = 10.47 \text{ h}$; Ni_3 体系对 PCE 脱氯的方程为: $\rho(\text{Ni}_3) = 1998 e^{-0.0734t}$, 相关系数 $R^2 = 0.8891$ ($n=5$, $R=-0.9429$), 反应速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.0734 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 $t_{1/2} = 9.44 \text{ h}$. 由此可以说明双金属系统中 Ni/Fe 质量比的增加会使 PCE 脱氯速率加快, Ni 质量的增加会在一定程度上加快零价铁的腐蚀, 从而提高氯代烃脱氯速率. 但 Ni/Fe 质量比的无限增大是不是会使反应速率也无限增大呢? 根据 Zhang 等^[11]的研究成果, 单金属 Pd 和 Ni 对氯代烃类不具脱氯作用. 如无限增大 Ni/Fe 质量比, 其极限相当于在 Fe 的表面全部镀上金属 Ni, 即 Fe 完全被金属 Ni 包围. 这种情况下, 被金属 Ni 包围的零价铁

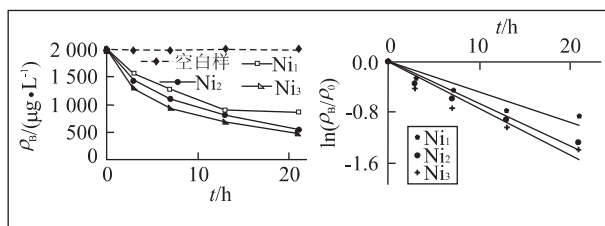


图3 Ni_1 , Ni_2 和 Ni_3 体系中 PCE 的 ρ_B-t 曲线和 $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ 回归曲线

Fig. 3 ρ_B-t curves and $\ln(\rho_B/\rho_0)-t$ regression curves of PCE in Ni_1 , Ni_2 and Ni_3 systems

难以发生腐蚀反应, 就不能提供氯代烃脱氯所需电子, 势必会使反应变缓或停止. 可见, 随着 Ni/Fe 质量比的增加, 脱氯速率会增大, 但在某个质量比处会出现一个拐点, 之后脱氯速率逐渐下降直至停止. 因此寻找最优的 Ni/Fe 质量比将是下一步研究的重点.

3 结论

(1) 参加反应的 Ni/Fe 双金属质量越多, 则 PCE 脱氯速率越快; (2) 使用的 Ni/Fe 双金属颗粒越小, 则脱氯效果越明显; (3) Ni/Fe 双金属降解 PCE 过程中脱氯速率随双金属系统中 Ni/Fe 质量比的增高而加快, 但最优 Ni/Fe 质量比还有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] Sivavec T M, Mackenzie P D, Horney D P, et al. Red-ox-active media for permeable reactive barriers [A]. International containment technology conference [C]. St Petersburg, Florida: [s. n.], 1997. 753—759.
- [2] 李海明, 陈鸿汉, 钟佐荣, 等. 垃圾堆放场氯代脂肪烃对浅层地下水的污染特征初步分析[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2002, 27(2): 227—230.
LI H M, CHEN H H, ZHONG Z S, et al. Characteristics of chlorocaliphatic hydrocarbons in shallow groundwater contaminated from landfill leachates [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2002, 27(2): 227—230.
- [3] Gillham R W, Blowes D W, Ptacek C J, et al. Use of zero-valent metals in in-situ remediation of contaminated ground water [A]. In: Glendo W G, et al, eds. In-situ remediation: scientific basis for current and future technologies, part 2 [C]. Columbus: Battelle Press, 1994. 913—930.

- [4] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. *Ground Water*, 1994, 32(6): 958—967.
- [5] Johnson T J, Fish W, Gorby Y A, et al. Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: complexation effects on the oxide surface [J]. *J Contam Hydrol*, 1998, 29: 379—398.
- [6] Matheson J L, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(12): 2045—2053.
- [7] 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 F, TANG M G, HE X J, et al. Study of chlorinated hydrocarbons in drinking water using Fe^0 in lab [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2002, 27(2): 186—188.
- [8] 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.
HE X J, LIU F, HUANG Y Y, et al. Degradation of volatile chlorinated aliphatics by zero-valent iron [J]. *Environmental Science*, 2003, 24(1): 139—142.
- [9] Kober R, Schlicker O, Ebert M, et al. Degradation of chlorinated ethylenes by Fe^0 : inhibition processes and mineral precipitation [J]. *Environmental Geology*, 2002, 41: 644—652.
- [10] Mallat T, Bodnar Z, Petro J. Reduction by dissolving bimetallics [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47 (3): 441—446.
- [11] Zhang W X, Wang C B, Lien H L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles [J]. *Catalysis Today*, 1998, 40: 387—395.
- [12] 何小娟, 汤鸣皋, 李旭东, 等. 利用镍/铁和铜/铁双金属降解四氯乙烯的试验研究[J]. *环境化学*, 2003(待刊).
HE X J, TANG M G, LI X D, et al. Degradation of PCE using Ni/Fe and Cu/Fe bimetal systems [J]. *Environmental Chemistry*, 2003 (in press).
- [13] 章安安. 挥发性卤代烃、水和废水监测分析方法指南(中册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 270—286.
ZHANG A A. Direction of analysis method for water and waste water (Middle Volume) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997. 270—286.

Effects of Bimetal Ni/Fe on Dechlorination of PCE

HE Xiao-juan, TANG Ming-gao, SHEN Zhao-li, CUI Wei-hua, XU Peng

(Faculty of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to study the affecting factors in the degradation of chlorinated hydrocarbon, tetrachlorethene (PCE) was selected as target contaminant and Ni/Fe bimetal was used as reactants in batch experiments. The results show: (1) When the mass of Ni/Fe bimetal used in batch experiment was 10 g and 20 g, the reaction rates (k_{obs}) were 0.0477 h^{-1} and 0.097 h^{-1} , respectively. The more the Ni/Fe bimetal used in PCE degradation, the faster the reaction. (2) The reaction rates (k_{obs}) were 0.0477 h^{-1} , 0.0598 h^{-1} and 0.0886 h^{-1} when Ni/Fe bimetal was 20—40 mesh, 40—65 mesh and 80—100 mesh, respectively. The finer the metal, the faster the reaction. (3) The reaction rates (k_{obs}) were 0.0477 h^{-1} , 0.0662 h^{-1} and 0.0734 h^{-1} when the Ni/Fe mass ratio was 0.024%, 0.048% and 0.072%, respectively. The higher the Ni/Fe mass ratio, the faster the reaction. Further study of the optimum Ni/Fe mass ratio is needed.

Key words: Ni/Fe bimetal; tetrachlorethene (PCE); mass; grain level; Ni/Fe mass ratio.