

Pd/Fe和 Ni/Fe二元金属去除水体中莠去津的比较*

魏 红¹ 徐志墙¹ 李克斌² 陈经涛³

(1 西安理工大学环境科学研究所, 西安, 710048; 2 西北大学化学系, 西安, 710069

3 陕西教育学院生物化学系, 西安, 710061)

摘 要 对比 Ni/Fe和 Pd/Fe二元金属对莠去津的催化降解特性. 结果表明, 在相同反应条件下 ($C_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, 金属添加量为 1.0 g), 与 Fe^0 相比, Pd/Fe对莠去津表现出比 Ni/Fe更加明显的催化脱氯效果, 反应 75 min Fe^0 对莠去津的脱氯效率为 7.09% , Ni/Fe达到 99.11% , 而 Pd/Fe反应 30 min 就能够 100% 还原莠去津. 通过 SEM, XRS和 BET- N_2 测试, Pd以无定形态分布在 Fe^0 的表面, 有利于比表面积的增大, Ni/Fe和 Pd/Fe的比表面积分别为 11.671 和 $16.94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 而且 Pd/Fe对 H_2 有非常强的吸附能力, 1 cm^3 的 Pd在常温下能够吸附 1000 mL H_2 , 最高能够达到 2800 mL 体系 pH 值对 Ni/Fe和 Pd/Fe催化莠去津的影响非常大, $\text{pH} = 2.0$ 时, Pd/Fe反应 15 min 能够 100% 降解莠去津; $\text{pH} = 3.0$ 时, 30 min 达到完全降解; $\text{pH} = 4.0$ 和未调节 pH 条件下, 75 min 的脱氯效率只有 82.5% 和 46.5% .

关键词 Pd/Fe和 Ni/Fe二元金属, 催化, 莠去津.

利用 Fe^0 还原降解有机氯化物是一种经济、实用的技术. Fe^0 还原除草剂莠去津已有报道^[1-3], 通过 Ni/Fe二元金属对莠去津催化降解的研究表明, 对莠去津的催化活性有赖于体系的 pH 值^[4, 5].

本文选择 Pd/Fe与 Ni/Fe进行对比研究, 探索二元金属降解莠去津的主要影响因素和反应机理.

1 Fe^0 , Ni/Fe和 Pd/Fe对莠去津的还原特性

配制一定浓度的 NaSO_4 和 K_2PdCl_4 水溶液, 与 Fe^0 (金属添加量为 1.0 g) 反应得到 Ni/Fe (2.96%) 和 Pd/Fe (0.05%) 二元金属. 在 $\text{pH} = 3.0$ 对比研究三者对莠去津的还原特性 (空白实验表明, 不添加任何催化剂的条件下莠去津几乎没有降解), 结果如图 1所示. 由图 1可以看出, Fe^0 表面负载 Ni和 Pd后均提高了莠去津的脱氯效率, 反应 75 min Fe^0 对莠去津的脱氯效率仅为 7.09% , Ni/Fe达到 99.11% , 而 Pd/Fe反应 30 min 就能够 100% 还原莠去津. 很显然, 三者对莠去津的催化特性依次为: Pd/Fe > Ni/Fe > Fe^0 , 这与文献报道一致^[6-8], 反应过程中 Cl^- 也呈相同的变化趋势 (图未附).

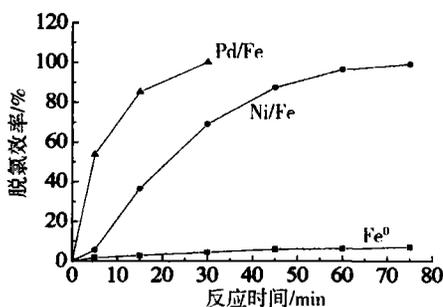


图 1 Fe^0 , Ni/Fe和 Pd/Fe对莠去津的脱氯特性比较

Fig 1 Dechlorination of Atrazine by using Fe^0 , Ni/Fe and Pd/Fe

通过 SEM可以看出 (图 2), 与 Fe^0 相比, Ni/Fe和 Pd/Fe表面都很粗糙, 特别是 Pd/Fe Pd均匀分散在 Fe^0 的表面, 孔隙率比较高. 通过 BET- N_2 测定, Ni/Fe和 Pd/Fe的比表面积分别为 $11.671 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和

2006 年 4 月 24 日收稿.

* 陕西省自然科学基金资助项目 (2004B30).

16.94m²·g⁻¹, 而 Fe⁰仅有 2.694m²·g⁻¹.

通过 XRD对 Fe⁰, Ni/Fe和 Pd/Fe的晶体结构进行分析. 由图 3可以看出, 相对于 Fe⁰, Pd/Fe体系没有新的 Pd峰出现, 说明 Pd以某种无定形态高度分散在 Fe⁰的表面, 而 Ni测可能以某种晶体结构分散.

另外, Ni和 Pd作为常用的加氢催化剂, 表面对 H₂有一定的吸附能力, 1cm³的 Pd在常温下能够吸附 1000ml的 H₂, 最高能够达到 2800ml, 而 Ni最高不过 750ml, 而且 Pd能够很快将吸附在其表面的 H₂分解为还原性更强的原子 H, 从而加速莠去津的还原反应.

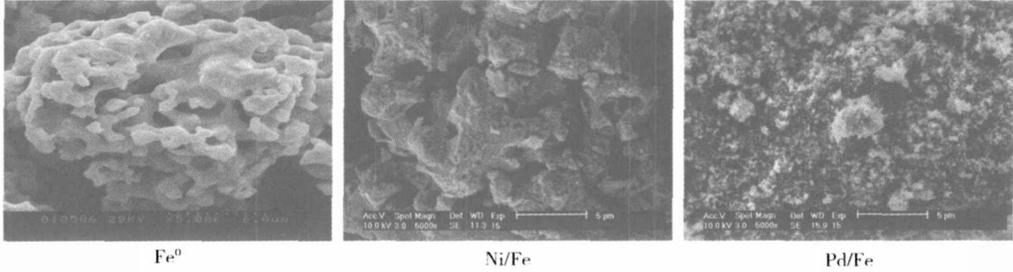


图 2 Fe⁰, Ni/Fe和 Pd/Fe的 SEM 图
Fig 2 SEM image of Fe⁰, Ni/Fe and Pd/Fe

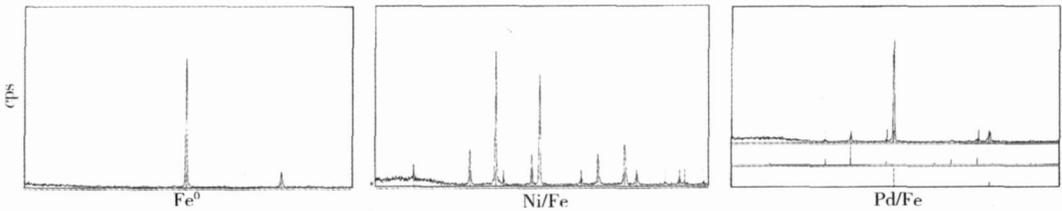


图 3 Fe⁰, Ni/Fe和 Pd/Fe的 X-射线衍射图谱
Fig 3 X-ray of Fe⁰, Ni/Fe and Pd/Fe

2 Ni/Fe和 Pd/Fe催化莠去津的动力学速率常数

为了进一步对比 Ni/Fe和 Pd/Fe对莠去津的催化特性, 采用一级动力学对不同配比的 Ni/Fe和 Pd/Fe还原莠去津的曲线进行拟合:

$$k_1 = 0.00564S - 0.01817 \quad R = 0.927 \quad (1)$$

$$k_1 = 0.0108S - 0.02949 \quad R = 0.98 \quad (2)$$

不同配比时的表观反应速率常数 *k*与对应比表面积的关系如图 4所示. Ni/Fe和 Pd/Fe单位比表面的反应速率常数 *k_{SA}*分别为 5.64 × 10⁻³ · m²·g⁻¹·min⁻¹和 1.08 × 10⁻² · m²·g⁻¹·min⁻¹, 很明显, Pd/Fe对莠去津的催化活性高于 Ni/Fe

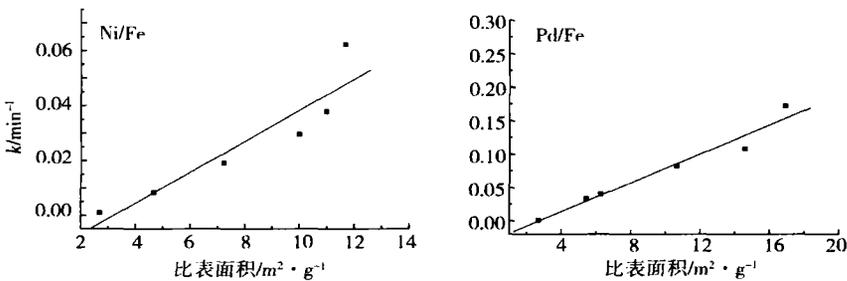


图 4 莠去津表观反应速率常数与 Ni/Fe, Pd/Fe比表面积的关系

Fig 4 Relationship between apparent rates constant with specific area of Ni/Fe and Pd/Fe

3 不同 pH 值条件下 Ni/Fe 和 Pd/Fe 还原莠去津的脱氯效率

Ni/Fe 对莠去津的催化活性有赖于体系的 pH 值^[5], pH = 2.0 时, Ni/Fe 反应 60 min 对莠去津达到 99.06% 的降解; pH = 3.0 时, 75 min 降解 99.11%; 在 pH = 4.0 时和未调节 pH 条件下, 90 min 分别达到 12.54% 和 4.02%。图 5 为不同 pH 值时, Pd/Fe 体系对莠去津的脱氯效率。

由图 5 可以看出, 在 pH = 2.0 和 pH = 3.0 时, Pd/Fe 分别在 15 min 和 30 min 能够 100% 降解莠去津, 在 pH = 4.0 和未调节 pH 条件下, 75 min 的脱氯效率分别为 82.55% 和 46.5%。由此可见, Pd/Fe 与 Ni/Fe 催化还原莠去津的结果一致, Pd/Fe 对莠去津的催化特性和体系 pH 值也有一定的相关性。

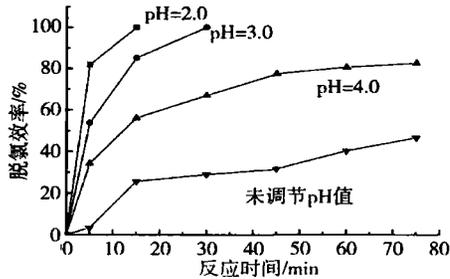


图 5 不同 pH 值下 Pd/Fe 对莠去津的脱氯效率

Fig 5 Dechlorination efficiency of Atrazine by Pd/Fe at different pH value

关于 pH 值对金属催化还原莠去津的影响, 一般有两种解释: (1) pH 值愈低, 愈有助于铁的溶解, 有助于莠去津在铁的表面发生反应; (2) 莠去津在不同 pH 值的质子化程度愈高, 愈有利于莠去津的脱氯降解。

在金属催化还原莠去津的过程中, 莠去津主要通过两种途径进行脱氯降解: 一是 Fe 表面电子的直接转移; 二是 H_2 的还原作用^[5]。结合 Ni/Fe 和 Fe^0 催化还原对氯苯酚的结果^[9] (不同 pH 条件下, Ni/Fe 对对氯苯酚的脱氯效率影响不是非常大), 我们推测在二元金属 Ni/Fe 和 Pd/Fe 催化还原莠去津的过程中, 除了催化剂本身的表面和结构特征外, 莠去津本身在不同 pH 值条件下的性质对反应也有一定影响。

综上所述, 在 pH = 3.0 莠去津初始浓度为 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 金属添加量为 1.0 g Pd/Fe 比 Ni/Fe 对莠去津表现出更明显的催化脱氯特性, 这与其表面和结构特征有密切关系, Pd 以无定形态分散在铁粉表面, 有利于比表面的增加, 与 Ni 比较, Pd 表面对 H_2 有非常强的吸附和活化能力。另外体系 pH 值对 Pd/Fe 的催化特性影响很大, pH = 2.0 时, Pd/Fe 15 min 就能 100% 降解莠去津; 在 pH = 4.0 和未调节 pH 条件下, 75 min 的脱氯效率只有 82.55% 和 46.5%。

参 考 文 献

- [1] Dambek T, Dolan E, Schultz J et al., Rapid Reductive Dechlorination of Atrazine by Zero-Valent Iron under Acidic Conditions *Environ Pollution*, 2001, **11**: 21-27
- [2] Stephen J, Morrison Li M et al., Confirmation and Method Development for Dechlorinated Atrazine from Reductive Dehalogenation of Atrazine with Fe^0 . *Analytica Chimica Acta*, 1998, **373**: 153-160
- [3] Antoine Ghau, Joel Suptil. Remediation of s-Triazines Contaminated Water in a Laboratory Scale Apparatus Using Zero-Valent Iron Powder. *Chemosphere*, 2000, **41**: 1835-1843
- [4] WEI Hong, TONG Shaoping, WANG Hongyu et al., Rapid Treatment of Atrazine-Contaminated Water by Nickel/Iron Bimetallic System. *Journal of Environmental Science*, 2004, **16** (6): 925-927
- [5] 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. *环境科学*, 2004, **25** (1): 154-157
- [6] John G. Doyle, Teriann Miles, Erk Parker et al., Quantification of Total Polychlorinated Biphenyl by Dechlorination to Biphenyl by Pd/Fe and Pd/Mg Bimetallic Particles. *Microchemical Journal*, 1998, **60**: 290-295
- [7] Graham L. J. Jovanovic G., Dechlorination of p-Chlorophenol on a Pd/Fe Catalyst in a Magnetically Stabilized Fluidized Bed: Implication for Sludge and Liquid Remediation. *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**: 3085-3093
- [8] Korte N E, Liang L, Muftikian R et al., The Dechlorination of Hydrocarbons Packed Iron Utilized for Ground Water Purification. *Platinum Metals Review*, 1997, **41**: 2-7
- [9] 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. *环境科学*, 2005, **26** (4): 59-62

COMPARATIVE DEGRADATION OF ATRAZINE USING PALLADIUM /IRON AND NICKEL /IRON B METALLICS

WEI Hong¹ XU Zhirong¹ LI Ke-bin² CHEN Jing-tao³

(1 Department of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

2 Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China

3 Department of Biology and Chemistry, Shaanxi Institute of Education, Xi'an 710061, China)

ABSTRACT

Catalytic dechlorination properties of Pd/Fe and Ni/Fe bimetallic on Atrazine were studied in this paper. The results indicated under the same conditions ($C_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, catalyst adding amount 1.0g), by comparison with Fe^0 and Ni/Fe, Pd/Fe presented more effective catalytic dechlorination on Atrazine, with 100% dechlorination efficiency in 30min, very superior to that of Fe^0 and Ni/Fe with 7.09% and 99.1% dechlorination efficiency in 75min, respectively. Which was attributed to amorphous distribution of Pd on the surface of Fe^0 , increasing the specific surface of Pd/Fe and the surface of Pd/Fe had strong Adsorption of H_2 , 1 cm^3 of Pd can absorb 1000ml of H_2 at normal temperature, maximum absorbability achieve 2800ml. But in consistent with the results obtained by Ni/Fe, pH value had great effect on the catalytic property of Pd/Fe, at pH of 2.0 and 3.0, Pd/Fe dechlorinated atrazine totally in 15min and in 30min, respectively. And at pH of 4.0 and unregulated conditions, dechlorination efficiency of atrazine in 75min were 82.55% and 46.5%, respectively.

Keywords Pd/Fe; Ni/Fe bimetallic; catalytic; Atrazine

第四届全国环境化学学术大会通知

由中国化学会环境化学专业委员会主办的“第四届全国环境化学学术大会”拟于2007年10月26—29日在南京召开,会议由南京大学环境学院、污染控制与研究国家重点实验室和中国科学院南京土壤研究所共同承办,会议主题为“化学品污染与可持续发展”。会议学术委员会和组织委员会诚挚邀请国内专家、同行光临,进行学术交流与合作。

一、会议主要内容

环境监测新方法与新技术; 化学品环境过程与区域环境行为; 化学品生态效应与环境安全; 化学品污染控制原理与绿色化学; 污染环境的诊断与修复; 污染控制新方法与新技术; 与环境化学相关热点问题等。

二、会议主题报告

环境化学领域当前研究热点; 微量分析新技术与新方法; 内分泌干扰与新型化学污染研究进展; 有毒化学品生态效应与生物可利用性; 大气气溶胶(颗粒物)研究进展; QSAR与环境安全; 化学品区域环境行为与风险评价; 有机污染的土壤化学与生物修复; 绿色化学品污染控制与循环经济等。

三、会议论文要求

论文应是未公开发表或未在全国性学术会议上交流的学术论文; 论文请用Word格式录入(格式要求请查阅会议网站 <http://hjxy.nju.edu.cn/qhjh>), 投稿前须严格审查, 文责自负。

四、重要日期

网上、书面通信报名截止时间: 2007年9月30日; 会议论文与电子版版报提交截止时间: 2007年9月30日。

五、联系方式

通讯地址: 南京市汉口路22号南京大学环境学院 邮编: 210093 联系人: 孙成 高士祥 杨绍贵

电话: 025-83593239 83593372 83596482 13073454631; 传真: 025-83707304 83593239

电子邮箱: qhjh@nju.edu.cn qhjh04@sina.com