

Ni-Fe/泡沫镍催化还原体系脱氯工艺参数的优化及表征

Optimization and Characterization of Dechlorination Processing Parameters Based on Ni-Fe/Foamed Nickel Catalytic Reduction System

薛鹏琦,刘惠玲,张 健,程修文,邓慧娟

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 以泡沫镍做载体,采用电沉积法制备出镍/铁/泡沫镍双金属催化还原剂,并对目标污染物氯乙酸进行了脱氯研究,分析了催化还原剂在制备过程中沉积液浓度、电流密度对催化活性的影响,采用扫描电子显微镜对双金属体系表征以观察所制备的催化还原剂的表面形貌,可以观察到采用电沉积制备的 Ni/Fe-泡沫镍双金属还原剂在基体泡沫镍上分布均匀、密集、呈针状结构,在一定电流密度下,沉积 60 min 的情况下无团聚现象。研究表明,本研究所制备的镍-铁/泡沫镍双金属催化还原剂对氯乙酸具有良好的脱氯效果。

关键词: 电沉积; Ni-Fe; 氯代有机物; 脱氯

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Abstract: Electro-deposition method was used to prepare Ni/Fe/foam-Ni bimetal catalytic reductant, with foam-Ni as the carrier. This paper also studied the dechlorination of the goal pollutant- chloroacetic acid ,analyzed the influence of deposition concentration, current density in the preparation of catalytic reductant on the catalytic activity. Scanning electron microscope was used to characterize bimetal system in order to observe catalytic reductant surface morphology. It could be observed that the Ni/Fe-foam-Ni bimetal reductant, prepared by electro-deposition process, were well distributed 、 intensive 、 presented in needle structure in the matrix of foam-Ni. In a certain current density, there was no reunion phenomenon during 60 minutes deposition. Research showed that Ni-Fe/foam-Ni bimetal catalytic reductant prepared in this study had a good effect on the dechlorination of chloroacetic acid .

Key words: Electrodeposition; Ni-Fe; Chlorinated Organics; Dechlorination

CLC number: X703.1

20世纪90年代以来,零价金属在含氯溶剂的污染整治中引起关注,研究人员为了对氯代有机物实现快速良好的脱氯率,常添加第二种元素,前者是降解有机物的电子供体,后者通过加氢作用提高反应活性,担当催化剂^[1,2]。为了增大双金属粒子的比表面积,提高对氯代有机物的脱氯能力,研究人员制备了各种负载纳米级Ni/Fe、Pa/Fe颗粒的载体来减少零价金属粒子在液相合成中因团聚作用导致的催化还原剂反应活性的降低^[3]。本实验就是在Wang et al^[4-6]。通过对PVDF膜

的亲水化改性制备负载型Pa/Fe双金属纳米颗粒对消毒副产物氯乙酸进行脱氯研究及Meng et al^[7]。通过对PVDF膜三氧化二铝改性制备Pa/Fe/PVDF双金属催化还原剂对水中氯乙酸脱氯研究的基础上继续尝试的以泡沫镍为载体,采用电沉积法制备的Ni-Fe/泡沫镍双金属催化还原剂对氯乙酸的脱氯研究,研究表明,电沉积法制备的Ni-Fe/泡沫镍双金属催化还原剂呈现出紧密、错落有致的针状结构,对氯乙酸具有良好的脱氯效率。

收稿日期: 2012-05-26

作者简介: 薛鹏琦(1984-)女,硕士、工程师。研究方向: 市政管网(燃气、给排水等)工程设计。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

泡沫镍,长沙力元新材料股份有限公司;七水合硫酸亚铁,分析纯,国药化学试剂有限公司;六水合硫酸镍,分析纯,国药化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,国药化学试剂有限公司;硼酸,分析纯,莱阳化工实验厂。BS110S型电子天平北京赛多利斯天平有限公司;SHA-C型恒温水浴振荡器,江苏金坛亿通电子有限公司;ICS 3000型离子色谱,DIONEX公司;DKS-12型电热恒温水浴锅,上海经济区沈荡中新电器厂;SHD-1型双电极恒电位仪直流电源,国营延边龙井电化学仪器厂;Quanta 200F 环境扫描电镜,FEI公司。

1.2 一氯乙酸降解反应效率测定方法

取100 mL一氯乙酸溶液(1 mg/L、10 mg/L)与纳米双金属催化还原剂同时投入100 mL小瓶中放在温度为25 °C摇床上振荡,振荡频率为200 r/min。定时用2 mL注射器取样,并用带有0.45 μm的滤纸的过滤器过滤,滤液留待用离子色谱仪对Cl⁻的测量。

1.3 双金属体系的制备

实验操作过程中,以泡沫镍为载体,采用电沉积法制备纳米Fe-Ni双金属体系,以SHD-1型双电极恒电位仪直流电源提供沉积电流,泡沫镍作为阴极,铂片作为阳极,在40 °C水浴温度条件下以一定浓度的六水合硫酸镍、七水合硫酸亚铁配制沉积液,同时采用硼酸作为缓冲剂制备的双金属催化还原剂。

2 结果与讨论

实验过程中对氯乙酸的降解脱氯都是在25 °C恒温水浴振荡器中进行的。

2.1 沉积液中镍铁离子浓度比对脱氯效率的影响

实验过程中,沉积液以Fe²⁺浓度作为基准时(cFe²⁺=10 mmol/L),沉积电流密度为0.8 mA/cm²

时,在不同镍铁离子浓度比沉积液下,电沉积法制备的Ni-Fe/泡沫镍双金属体系对100 mL一氯乙酸(10 mg/L)脱氯效率研究,同时采用无镍离子添加的沉积液进行电沉积法制备的Fe/泡沫镍催化还原双金属体系对100 mL一氯乙酸(10 mg/L)脱氯研究作对比分析,见图1。

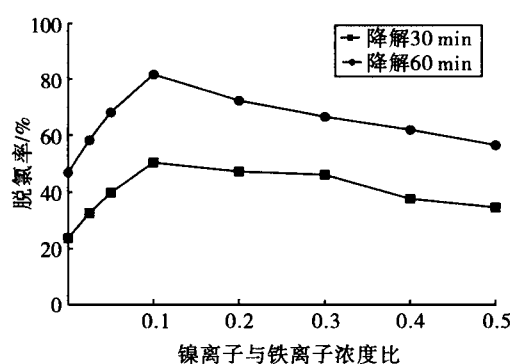


图1 沉积液中镍铁离子浓度对比一氯乙酸脱氯率的影响

由图1可见,当镍铁离子浓度比为Ni²⁺/Fe²⁺=0.1时对氯乙酸可实现最优脱氯率,这是因为,Ni作为过渡金属有空轨道,能与含氯有机物中的氯元素的P电子对或有双键有机物的电子形成过渡络合物(Ni···Cl···R),降低反应的活化能。但随着镍离子浓度增大,脱氯率反而下降,这是因镍铁沉积过程中发生的是异常沉积现象,即电势较负的Fe反而会优先沉积,电势较正的镍后沉积,随着镍离子含量的增多,大量覆盖在纳米铁表面阻碍其还原脱氯。因此,在实验过程中以Ni²⁺/Fe²⁺=0.1作为最优沉积液浓度。

2.2 电流密度对脱氯率的影响

实验过程中,以沉积电流密度对氯乙酸脱氯率的影响作图,在采用沉积电流密度分别为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 mA/cm²,沉积时间为60 min,沉积液中镍铁离子浓度比为Ni²⁺/Fe²⁺=0.1时,电沉积法制备Ni/Fe-泡沫镍双金属催化还原剂,可以看出,对一氯乙酸降解相同时间,电流密度为0.8 mA/cm²较其它电流密度相比对1 mg/L的一氯乙酸具有较优的脱氯率,分析见图2。

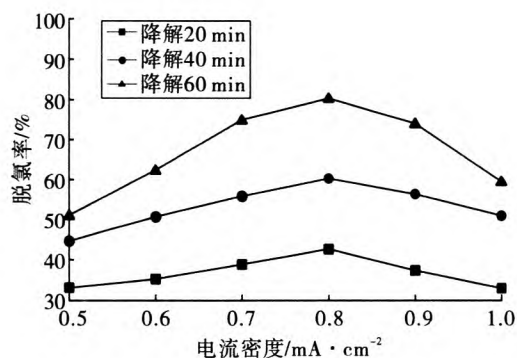


图2 沉积电流密度对一氯乙酸脱氯率的影响

由图2可见, 当 $\text{Ni}^{2+} / \text{Fe}^{2+} = 0.1$ 最优沉积电流密度为 0.8 mA/cm^2 , 对一氯乙酸具有良好的脱氯效率。这是因为, 随着电流密度的增加, 沉积到泡沫镍载体上的铁含量降低。镍铁电沉积为异常共沉积趋势, 铁优先析出, 并且零价铁的电沉积受到扩散控制^[8], 随着沉积电流密度的增大, 铁镍电沉积速度会变快, 阴极泡沫镍附近的 Fe^{2+} 会快速消耗形成一个 Fe^{2+} 的贫瘠区, 导致铁的电沉积受到抑制, 利于镍的沉积, 镍作为降解氯乙酸的催化剂, 当电流密度增大到 0.8 mA/cm^2 时, 沉积60 min时, 沉积到载体上的催化剂镍与还原剂零价铁达到对氯乙酸催化还原降解的最优比例。

2.3 Ni/Fe-泡沫镍的表征

采用扫描电镜对泡沫镍载体的表面形貌进行表征, 观察载体负载纳米镍铁颗粒前后的变化。下图以预处理过的泡沫镍作为空白样进行两万倍分辨率下SEM表面形貌分析, 可见, 未对泡沫镍载体进行电沉积时其表面光滑、均匀、无凹凸不平现象, 见图3。

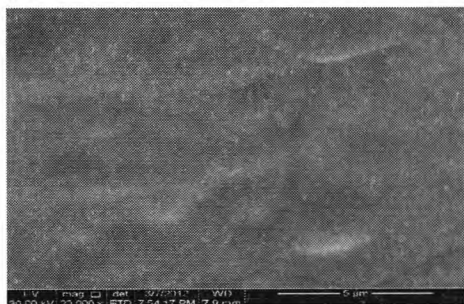


图3 空白泡沫镍2万倍SEM图

同时, 本实验对沉积时间为60 min、沉积液离子浓度比 $\text{Ni}^{2+} / \text{Fe}^{2+} = 0.1$ 电流密度为 0.8 mA/cm^2 时制备的最优镍铁双金属体系的表面形貌进行表征, 见图4。

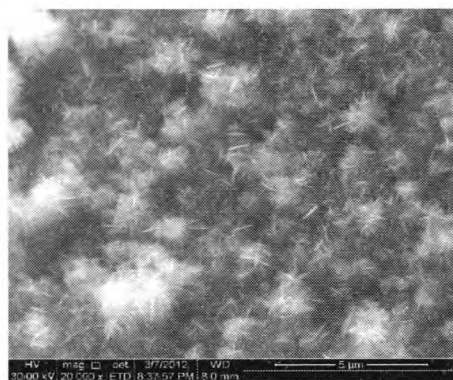


图4 0.8 mA/cm^2 时2万倍SEM图

可见当沉积电流密度为 0.8 mA/cm^2 时, 所制备的Ni/Fe-泡沫镍体双金属颗粒粒径大小、分布形态都很均匀、紧密、错落有致, 并且颗粒显示出针状结构, 表面凹凸不平、具有一定的空间延伸性。结合上述图二数据分析, 图像说明沉积电流密度为 0.8 mA/cm^2 时制备的双金属体系活性点位分布均匀, 可发生充分地催化加氢利用, 也必然会产生良好的脱氯效果。

3 结论

采用电沉积法可制备出纳米级Ni-Fe/泡沫镍双金属催化还原剂, 其最佳制备条件电流密度为 0.8 mA/cm^2 , 沉积液镍铁离子浓度比为 $\text{Ni}^{2+} / \text{Fe}^{2+} = 0.1$, 该催化还原剂因其与载体泡沫镍结合牢固, 不易脱落, 比表面积大和双金属负载率高, 使其具有良好的催化还原脱氯效果。

参考文献

- [1] P. Varanasi, A. Fullana, S. Sidhu, Remediation of PCB contaminated soils using iron nanoparticles[J].Chemosphere, 2007, 66:1031.
- [2] J. Theron, J.A. Walker, T.E. Cloete, Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities[J].Crit. Rev. Microbiol, 2008 (34):43.
- [3] V. Smuleac, L. Bachas, D. Bhattacharyya, Aqueous-phase synthesis of PAA in PVDF membrane pores for nanoparticle synthesis and dichlorobiphenyl degradation[J].Journal of Membrane Science, 2010, 346:310-317.
- [4] Xiangyu Wang, Chao Chen, Ying Chang, Huiling Liu. Dechlorination of Chlorinated Methanes by Pd/Fe Bimetallic Nanoparticles[J].Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 815-823.
- [5] Xiangyu Wang, Huiling Liu. Preparation and Characterization of Nanoscale Bimetallic Particles for Dechlorination of Chlorinated Methanes[J].The 235th ACS National Meeting, 2008, 4, 8-10.
- [6] Xiangyu Wang, Chao Chen, Huiling Liu, Jun Ma. Characterization and Evaluation of Catalytic Dechlorination Activity of Pd/Fe Bimetallic Nanoparticles[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(24):8645-8651.
- [7] Zhaohong Meng, Huiling Liu. Preparation and characterization of Pd/Fe bimetallic nanoparticles immobilized in PVDF· Al_2O_3 membrane for dechlorination of monochloroacetic acid[J].Journal of Membrane Science, 2011, 372:165-171.
- [8] 罗北平, 龚竹青, 郑雅杰, 等. 因瓦合金箔电沉积的制备及其微观结构和耐蚀性[J].中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(2):263-268.