

利用扫描电镜技术研究纳米 Ni - Fe 颗粒对四氯化碳快速脱氯的机理

黄园英¹, 王倩², 韩子金², 刘菲^{2*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

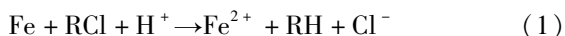
摘要: 纳米铁具有高的比表面积和高反应活性,能快速将氯代烯烃还原成无毒氯离子、乙烯和乙烷,但对于氯代烷烃的脱氯仍能产生大量的氯代中间或最终产物,可以通过合成制得纳米双金属提高脱氯速率和减少氯代中间产物。本文利用扫描电镜测得实验室制备的纳米 Ni - Fe(2%,质量分数)颗粒直径为 20 ~ 60 nm,通过批实验方式对纳米 Ni - Fe 降解四氯化碳的反应动力学性质、产物、持久性能和反应机理进行了探讨。结果表明,纳米 Ni - Fe 体系主要最终产物为 42% CH₄ 和 17% CH₂Cl₂。与铸铁屑和纳米铁相比,纳米 Ni - Fe 由于催化脱氯加氢,显著提高了氯代烃脱氯速率,同时降低了有毒氯代产物的产量,且 Ni 作为催化剂不会进入水体引起二次污染。纳米 Ni - Fe 颗粒在空气中具有很好的稳定性,虽然降解四氯化碳的最终产物 CH₄ 与纳米 Pd - Fe 相比少 13%,但由于价格便宜,有望在工程上应用于氯代有机化合物水土污染治理。

关键词: 扫描电镜; 纳米 Ni - Fe 颗粒; 四氯化碳; 脱氯机理

中图分类号: P575.2; TB383

文献标识码: A

氯代有机化合物,包括四氯化碳(CCl₄)和三氯甲烷(CHCl₃)具有“三致效应”或“可疑三致效应”,由于生产工艺和处理排放等各方面的原因,使得氯代烃通过挥发、泄漏等途径进入水体、空气、土壤等周边环境。目前常用于处理氯代有机化合物污染水体的方法是通过活性炭吸附和气提。但这些过程只是将污染物分离或浓缩,或者只是将污染物从一相转移到另一相,并没有使污染物得到破坏而实现无害化。自 20 世纪 90 年代以来,大量研究结果表明,许多污染物能与铁(或铁氧化物)发生还原反应^[1-3]。零价铁对氯代烃(RCl)还原脱氯过程中,铁失去电子,发生腐蚀作用,作为还原剂,而氯代脂肪烃通过从零价铁表面直接获得电子被还原脱氯,方程式见(1)。



虽然零价铁能够去除氯代有机化合物污染水体,但是仍然存在很多挑战:①反应过程中产生比母体更毒的氯代中间产物^[4];②由于在铁表面形成氧化层,所以导致随着反应时间增加,反应速率逐渐降低^[5];③还原脱氯速率比较低,这样目标污染物完全还原就

需要很长的停留时间,工程造价成本增加。为了克服这些问题,已有学者提出了使用双金属体系。如 Cheng 等^[6]发现微米级 Ni - Fe 或 Pd - Fe 能大幅度提高三氯乙烯(TCE)脱氯速率。Wang 等^[7]认为在四氯化碳还原过程中,Ni 的催化作用使得三氯甲烷脱氯产物中含有更多的甲烷(CH₄)。除了一些含铁双金属之外,还有其他双金属能够降解持久性有机氯代化合物。对于双金属体系,以钯为催化剂时脱氯效果最好^[8-13],但钯是贵金属,与镍相比其工程应用成本较高。另外通过增加比表面积也能提高脱氯速率。纳米铁颗粒因具有高的比表面积和高的反应活性而备受关注。例如纳米铁对氯代烃降解时标准化后的脱氯速率比微米级铁颗粒高 1 ~ 2 个数量级^[14-18]。Schrick 等^[19]报道了实验室合成的纳米 Ni - Fe 对三氯乙烯的脱氯速率比商业级的铁粉高 280 倍。研究表明纳米 Ni - Fe 比纳米铁对三氯乙烯或四氯乙烯脱氯能力更强,且最终产物为乙烷^[19-23]。但是目前关于纳米 Ni - Fe 对氯代烷烃的脱氯研究还很少,尤其在脱氯产物和脱氯机理方面还存在争议^[3,23-26]。

收稿日期: 2014 - 03 - 28; 修回日期: 2015 - 05 - 05; 接受日期: 2015 - 05 - 25

基金项目: 国土资源部公益性行业专项(201411089)

作者简介: 黄园英,博士,副研究员,研究方向为水资源污染控制与治理技术研究。E-mail: yuanyinghuang304@163.com。

通讯作者: 刘菲,博士,教授,研究方向为有机物污染监测与地下水污染治理研究。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn。

本研究以纳米 Ni-Fe 作为反应介质,通过批试验,考察实验室合成的纳米 Ni-Fe(2%)对四氯化碳降解动力学过程和产物情况;同时与纳米铁和铸铁屑(75~100目)相比较,评价不同材料对四氯化碳脱氯产物的差异。通过脱氯产物情况和持续性能测试,进一步探讨纳米 Ni-Fe 对四氯化碳脱氯机理及其在实际工程应用中的可行性。

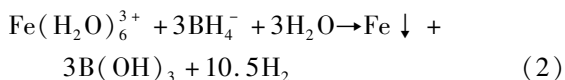
1 材料制备

1.1 铸铁屑制备

为了去除铁屑表面的氧化膜,铸铁屑先用0.05 mol/L 盐酸洗5~6遍,再用超纯水冲洗5~6遍,在制备过程中尽量减少与空气接触,保存于干燥器中备用。

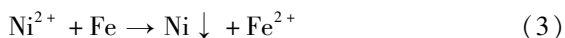
1.2 纳米铁制备

将1.6 mol/L 硼氢化钠溶液逐滴加入等体积1.0 mol/L 氯化铁溶液中便可制得纳米铁颗粒^[27]。Fe³⁺被还原的过程如下:



1.3 纳米 Ni-Fe 制备

向方程式(2)获得的黑色铁颗粒中加入适量氯化镍-乙醇溶液,在室温下,通过磁力搅拌器搅拌,反应10 min。由于Ni²⁺被还原并沉积在铁表面,这样便可在铁表面镀上一薄层镍,即制得纳米 Ni-Fe 颗粒,反应方程式见(3):



由上面反应获得的铁颗粒分别用大量去氧去离子水和无水乙醇至少洗3遍,在100~105℃烘4 h,于干燥器中保存备用。以上所有操作都是在氮气流中进行。

2 三种材料脱氯反应实验

2.1 主要试剂

氯化铁(FeCl₃·6H₂O, 97%)和硼氢化钠(NaBH₄, 98%)均为分析纯。浓盐酸为优级纯,甲醇和无水乙醇为色谱纯。

含有200 μg/mL 三氯甲烷、50 μg/mL 四氯化碳的氯代烃的甲醇混和标准溶液(购自中国环境监测总站标准物质研究所);二氯甲烷(CH₂Cl₂)单标(购自中国计量科学研究院);甲烷和氮气混合标准气体,甲烷浓度为20.26 mg/L(购自北京市华元气体公司)。

2.2 批实验方法

批试验在120 mL 细口玻璃瓶中进行。在每一

个反应瓶中,用注射器取50 μL 溶解在甲醇中的四氯化碳储备液于50 mL 去离子水中,瓶中装有0.4 g 纳米颗粒或10 g 铸铁屑(75~100目),反应液起始浓度为20 mg/L。细口瓶用聚四氟乙烯盖子压盖后,于20±1℃室温下,将反应瓶置于转速为170 r/min水浴振荡器中振荡。平行试验操作步骤与上面相同,反应瓶中不加金属颗粒即为控制样。在8 h内,控制样有机物的质量分析表明批试验瓶中四氯化碳总质量变化范围是起始总碳质量的80%~110%。在控制样中有机物浓度的变化是由于反应瓶差异和气相色谱测定时所产生的误差。因此在实验过程中有机化合物的损失或挥发可不予考虑。

2.3 分析方法和质量控制

每隔一段时间取样,使用HP-6890气相色谱仪(美国Agilent公司)采用顶空法测定。氯代烃(一氯甲烷除外)浓度用带有HP-5弹性石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)和电子捕获检测器(ECD)测定。气相色谱分析条件如下。

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℃。顶空部分:瓶区温度50℃,定量环温度60℃,传输线温度70℃,瓶平衡时间10 min,注射时间1.00 min,振摇时间5 min,载气为高纯氮气,载气流量30 mL/min。顶空中的甲烷浓度用带有HP-PLOT/Al₂O₃毛细管色谱柱(50 m×0.53 mm×15.0 μm)和火焰离子化检测器(FID)直接手动进样测定,载气为氮气(99.999%),进样口温度150℃,色谱柱柱流量5.3 mL/min,炉温100℃,保留时间10 min,检测器(FID)温度160℃。

本实验并未检测一氯甲烷(CH₃Cl)浓度。水溶液中Ni²⁺浓度通过Elan600型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司)测得。各组分的检出限(μg/L)为:四氯化碳0.022,三氯甲烷0.076,二氯甲烷0.083,甲烷0.96, Ni²⁺ 10,完全能够满足本研究分析质量要求。

3 纳米 Ni-Fe 颗粒表征和脱氯机理研究

3.1 扫描电镜对纳米 Ni-Fe 颗粒的表征

用比表面与孔隙度分析仪(Autosorb-1型,美国)通过氮气吸附法测得铸铁屑和纳米金属颗粒的比表面积。通过扫描电镜微型貌图(S-4300F,日本)观察纳米 Ni-Fe 颗粒的大小分布特征。

图1为新鲜制得的纳米金属颗粒的扫描电镜图,由SEM可知纳米颗粒平均粒径范围为20~60

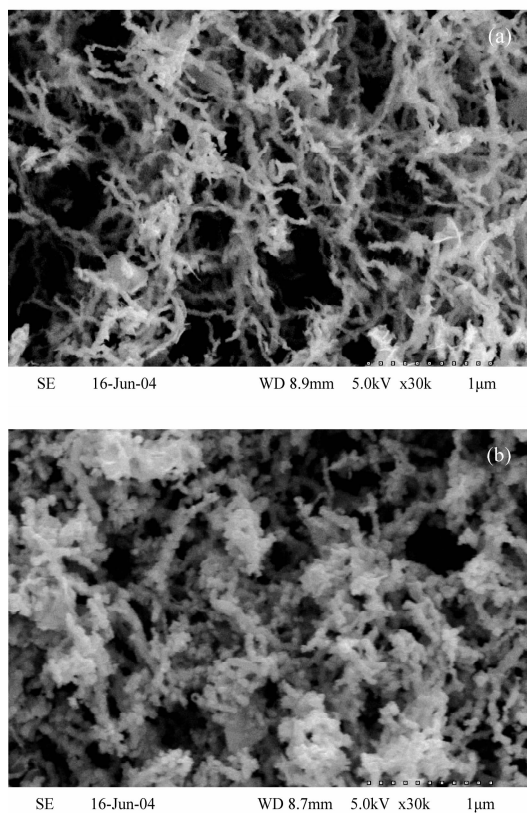


图1 纳米铁(a)和纳米 Ni - Fe 颗粒(b)的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of nanoscale Fe particles (a) and nanoscale Ni-Fe particles (b)

nm。纳米铁微型貌表现为光滑“纤维状”，而纳米 Ni - Fe(2%)更明显地表现为“颗粒状”，可能是由于铁本身的磁性，导致颗粒相互团聚形成链状结构。

铸铁屑、纳米铁、纳米 Ni - Fe 的比表面积分别为 13.47、49.16、52.61 m²/g，纳米 Ni - Fe 颗粒的 BET 比表面积比铸铁屑(75~10目)高 3.9 倍，也略高于纳米铁颗粒，表明纳米 Ni - Fe 颗粒具有更高的反应活性。

3.2 纳米 Ni - Fe 对四氯化碳脱氯机理研究

3.2.1 纳米 Ni - Fe 反应动力学性质

分析纳米 Ni - Fe 对四氯化碳模拟溶液降解情况，图 2 表明纳米 Ni - Fe 双金属对四氯化碳有明显的脱氯作用：当反应进行 0.2 h 时，四氯化碳的去除率为 56%；反应进行到 1 h，此时反应系统中四氯化碳去除率为 99.75%，即基本降解完全。绘制 ln(C/C₀) - t 曲线，得出该反应条件下纳米 Ni - Fe 双金属对四氯化碳降解的回归方程为：

$$\ln(C/C_0) = -k_{obs}t = -(4.370 \pm 0.49)t$$

式中：C 为 t 时刻反应液中四氯化碳的浓度；C₀ 为控

制样中四氯化碳浓度；反应速率常数 $k_{obs} = 4.370 \pm 0.49 \text{ h}^{-1}$ ；半衰期 $t_{1/2} = 0.16 \pm 0.02 \text{ h}$ ，回归系数 $R^2 = 0.987 (n = 5)$ ，符合准一级反应动力学方程。

为了更好地与其他批实验结果进行对比，将 k_{obs} 与 $t_{1/2}$ 都标准化成 k_{SA} 与 t_{50-N} ，标准化后的比表面积反应速率常数 k_{SA} 和半衰期 t_{50-N} 分别为 $10.92 \pm 1.23 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $0.06 \pm 0.01 \text{ h}$ 。Lien 等^[28] 报道的纳米铁和商业铁(粒径 10 μm)降解四氯化碳时标准化后的 k_{SA} 分别为 $0.53 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $0.10 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，表明纳米 Ni - Fe 对四氯化碳脱氯速率是纳米铁的 20 倍，是商业铁的 109 倍，即在纳米铁表面镀上适量的镍能大幅度提高脱氯速率。

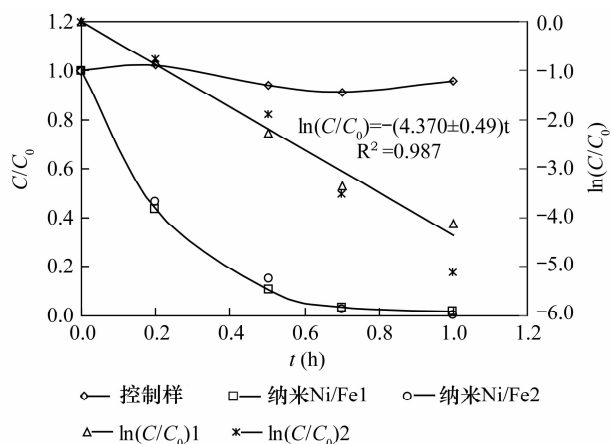


图2 纳米 Ni - Fe 降解四氯化碳时 C/C₀ - t 与 ln(C/C₀) - t 变化曲线

Fig.2 Dechlorination curves of carbon tetrachloride by nanoscale Ni-Fe particles

反应液平行样分别记为“纳米 Ni - Fe1”和“纳米 Ni - Fe2”。

3.2.2 纳米 Ni - Fe 脱氯产物

纳米 Ni - Fe 对四氯化碳进行脱氯时，其脱氯产物随时间变化曲线见图 3。由图 3 可知，随着反应时间增加，反应体系中四氯化碳浓度迅速下降，同时 CHCl₃ 浓度快速升高，在反应 0.5 h 时 CHCl₃ 浓度达到最大，占总碳 31%，但在 4 h 时 CHCl₃ 又基本被完全降解，此时四氯化碳去除率大于 90%。在降解过程中，检测到 17% CH₂Cl₂、42% CH₄ 和大量的 Cl⁻ 产生，且 CH₂Cl₂ 浓度随着反应时间的增加变化不大，表明纳米 Ni - Fe 对 CH₂Cl₂ 没有明显的脱氯效果。纳米 Ni - Fe 降解四氯化碳的最终产物主要为少量的 CH₂Cl₂ 和大量的良性化合物(如 CH₄ 和 Cl⁻ 等)。另外，在本实验结束时测得反应液中 Ni²⁺ 浓度低于方法检出限，所以用 Ni 作为催化剂不会因 Ni²⁺ 进入水体中而引起二次污染。

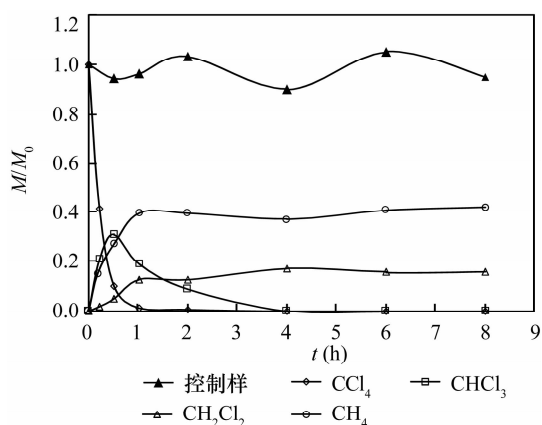


图3 纳米 Ni-Fe 降解四氯化碳的产物随时间变化情况

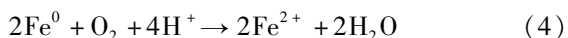
Fig. 3 The reduction products of CCl₄ with nanoscale Ni-Fe with experimental time

3.2.3 氯代烷烃脱氯机理探讨

纳米 Ni-Fe 对氯代烷烃 (R-Cl) 还原脱氯实际上是一个表面控制的电化学过程,即 Fe⁰ 失去电子变成 Fe²⁺,同时氯代烷烃获得电子后转化为烃类,Cl 原子生成 Cl⁻ 释放到溶液中,反应式见(1)。

从热力学角度来说,用零价铁作为电子供体,将四氯化碳序惯氢解成 CHCl₃、CH₂Cl₂ 和 CH₃Cl 和 CH₄是完全可能的^[24]。

此反应相当于铁腐蚀过程,氯代烷烃作为氧化剂。然而,在水溶液中其他的铁溶解反应也能够完成。方程式(4)为好氧,方程式(5)为厌氧条件下发生的反应:



在以上 2 个反应中,结果都将使溶液 pH 升高,同时产生具有脱氯作用的还原剂(如 Fe²⁺ 和 H₂)。但当没有催化剂存在时,H₂ 不能成为有效的还原剂,溶解性 Fe²⁺ 对氯代烷烃的脱氯是非常慢的。

Feng 等^[3] 给出了零价铁还原脱氯途径。氯代烷烃的还原脱氯可能通过单电子转移而进行的,通过产生烷基自由基同时释放出氯离子,烷基自由基很快从溶液中获得第 2 个电子和 1 个质子。

本研究中,纳米 Ni-Fe 降解四氯化碳时检测到 42% CH₄,若纳米 Ni-Fe 双金属颗粒通过序贯氢解由四氯化碳脱氯为 CHCl₃,再由 CHCl₃ 脱氯后生成 CH₂Cl₂,而本实验表明由 CH₂Cl₂ 并不能得到 CH₄或者说由 CH₂Cl₂ 脱氯最后生成 CH₄ 速率非常缓慢。由图 3 可知,反应时间从 0.5 h 增加至 1 h 时,CHCl₃ 减少量远大于 CH₂Cl₂ 增加量,所以通过以上两方面可推

断纳米 Ni-Fe 对四氯化碳脱氯过程并不是简单的序贯加氢过程,或许是四氯化碳先脱氯生成 CHCl₃,然后 CHCl₃ 一部分进一步脱氯生成 CH₂Cl₂,还有一部分 CHCl₃ 通过生成 CCl₂: 自由基,最后转化成 CO^[19,27-28],即本研究中纳米 Ni-Fe 降解四氯化碳的主要最终产物为 42% CH₄ 和 17% CH₂Cl₂,其余 41% 的碳主要是形成了非氯代产物。据 Lien 等^[29] 实验结果为在 pH = 8.4 时 Cu-Al 对四氯化碳脱氯时碳平衡仅为 28%,其中 CH₄ 占 23%,剩余 72% 的碳则可能转化为 CO。一些研究者^[30-31] 报道在高的 pH 条件下,四氯化碳的光化学反应可以观测到类似的结果。

4 纳米 Ni-Fe 降解四氯化碳性能研究

4.1 纳米 Ni-Fe 与铸铁屑和纳米铁的性能比较

为了比较纳米 Ni-Fe、纳米铁和铸铁屑对四氯化碳降解时产物的差异,考虑到铸铁屑本身具有更低的反应活性同时其比表面积仅为纳米材料的 1/4,所以本次试验铸铁屑投加量为 10 g,是纳米材料的 25 倍,其他条件皆相同。纳米 Ni-Fe 降解四氯化碳时,检测到 CHCl₃ 最大量为 31%,而铸铁屑和纳米铁分别为 40% 和 60%。由图 4 可知,实验结束时,即反应 8 h,纳米 Ni-Fe 产生的 CHCl₃ 很快又被完全降解,而铸铁屑和纳米铁体系中 CHCl₃ 仍超过 30%,且对 CHCl₃ 脱氯速率依次为:纳米 Ni-Fe > 纳米铁 > 铸铁屑;纳米 Ni-Fe 体系产生 42% CH₄,分别为铸铁屑体系和纳米铁体系的 5.2 倍和 2.2 倍。相比于铸铁屑和纳米铁体系,纳米 Ni-Fe 对四氯化碳能快速脱氯,产生更少的氯代中间产物,生成的主要最终产物为 42% CH₄ 和 17% CH₂Cl₂。

4.2 纳米 Ni-Fe 与纳米 Pd-Fe 的性能比较

纳米 Ni-Fe 对四氯化碳能够快速脱氯。与 Lien 等^[28] 报道的纳米 Pd-Fe 相比,纳米 Ni-Fe 产生无毒 CH₄ (42%) 和毒性更小的 CH₂Cl₂ (17%) 分别比纳米 Pd-Fe 少 13% 和 2%,由此也可推断钯的脱氯效果要比镍更好,但钯是贵金属,相对于镍来说价格更昂贵,不适合在工程上应用。

4.3 纳米 Ni-Fe 的持久性能研究

向同一个反应瓶中连续 4 次添加污染物,检验纳米 Ni/Fe 的稳定性并估计阻碍脱氯反应继续进行可能的产物。图 5 为连续 4 次向装有 8 g/L 纳米 Ni/Fe 的反应瓶中加入 6.9 μmol 四氯化碳,该体系降解产物与时间变化曲线(由于实验过程中并未监测 CH₄,所以图中未显示)。在前 3 个循环添加中,

四氯化碳都能够迅速地被完全降解,但在第4个循环中,四氯化碳仅有极少量降解,主要是在前3个循环中纳米 Ni-Fe 双金属颗粒绝大部分被消耗,即没有更多提供电子的能力。在第1~2个循环中,随着四氯化碳浓度不断降低,同时检测到 CHCl₃,且在0.5 h达到最大量(占总碳25%),随后也被完全降解;而 CH₂Cl₂ 浓度不断增加,最大达27%。在第3个循环中,CHCl₃ 量增加至70%,第4个循环结束时仍有60%,而 CH₂Cl₂ 一直在18%~20%范围内,表明 CHCl₃ 和 CH₂Cl₂ 存在累积过程。总之,纳米 Ni-Fe 颗粒具有较好的持久性能。

-Fe 固液比仅为 Pd-Fe 的1/10,所以观察到有70% CHCl₃和20% CH₂Cl₂累积现象。

5 结论

纳米 Ni-Fe 双金属对四氯化碳有明显的脱氯作用,生成的主要最终产物为 CH₂Cl₂ 和 CH₄。纳米 Ni-Fe 对氯代烃具有较高的脱氯速率,由于催化剂 Ni 的存在,四氯化碳脱氯过程中产生更少的有毒中间产物,相反有更多的良性化合物生成。

虽然以钯为催化剂的脱氯效果更好,但这种重金属的工程应用成本较高,而以镍为催化剂时,纳米双金属有望在工程上大规模地应用于含氯代有机化合物的水土污染治理。由于纳米 Ni-Fe 降解四氯化碳过程中发现仍有 CH₂Cl₂ 累积现象,在今后的研究中应尝试使用其他双金属(如 Cu-Al 等)材料降解四氯化碳,同时为了便于纳米材料回收,建议今后将纳米双金属材料负载于可生物降解的高分子材料或黏土矿物上,用于水土中污染物的治理。

6 参考文献

- [1] Gillham R W, O'hannesin S F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32: 958-967.
- [2] Doong R A, Lai Y L. Effect of Metal Ions and Humic Acid on the Dechlorination of Tetrachloroethylene by Zerovalent Iron[J]. Chemosphere, 2006, 64: 371-378.
- [3] Feng J, Lim T T. Pathways and Kinetics of Carbon Tetrachloride and Chloroform Reductions by Nano-scale Fe and Fe/Ni Particles; Comparison with Commercial Micro-scale Fe and Zn[J]. Chemosphere, 2005, 59: 1267-1277.
- [4] Wei Y T, Wu S C, Chou C M, et al. Influence of Nanoscale Zero-valent Iron on Geochemical Properties of Groundwater and Vinyl Chloride Degradation: A Field Case Study[J]. Water Research, 2010; 44(1): 131-140.
- [5] Lee C L, Lee H Y, Tseng K H, et al. Enhanced Dechlorination of Chlorobenzene by Microwave-induced Zero-valent Iron: Particle Effects and Activation Energy [J]. Environmental Chemistry Letters, 2011, 9: 355-359.
- [6] Cheng S F, Wu S C. The Enhancement Methods for the Degradation of TCE by Zero-valent Metals [J]. Chemosphere, 2000, 41: 1263-1270.
- [7] Wang J, Blowers P, Farrell J. Understanding Reduction of Carbon Tetrachloride at Nickel Surfaces [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(5): 1576-1581.
- [8] Chen X, Yao X Y, Yu C, et al. Hydrodechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Contaminated Soil from an E-waste Recycling Area, Using Nanoscale Zerovalent Iron

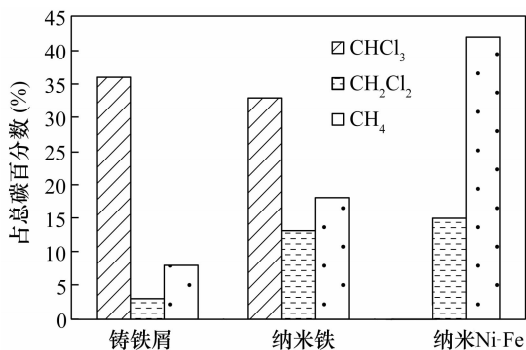


图4 反应8 h,纳米 Ni-Fe、纳米铁和铸铁屑降解四氯化碳产生的 CHCl₃、CH₂Cl₂ 和 CH₄ 比较

Fig. 4 Comparison of CHCl₃, CH₂Cl₂ and CH₄ yields for CCl₄ products pretreated with nanoscale Ni-Fe, nanoscale Fe, and cast iron

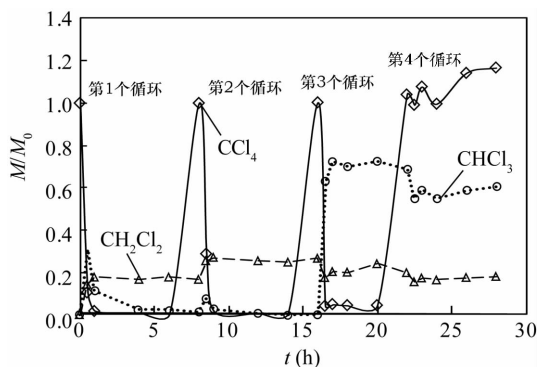


图5 纳米 Ni-Fe 双金属颗粒对四氯化碳转化的持续性能
Fig. 5 Multi-spiking test for CCl₄ transformation pretreated with nanoscale Ni-Fe bimetallic particles

与纳米 Pd-Fe 对 CHCl₃ 脱氯的持久性能^[28] 相比,纳米 Ni-Fe 在第1~2个循环中对四氯化碳和 CHCl₃ 在1 h内完全脱氯,但在第3个循环中因纳米 Ni-Fe 已经基本消耗,推测是本实验使用的纳米 Ni

- and Pd/Fe Bimetallic Nanoparticles [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21: 5201 – 5210.
- [9] Wang Y, Zhou D M, Wang Y J, et al. Automatic pH Control System Enhances the Dechlorination of 2, 4, 4-Trichlorobiphenyl and Extracted PCBs from Contaminated Soil by Nanoscale Fe and Pd/Fe [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 9: 448 – 457.
- [10] Johnson T L, Scherer M M, Tratnyek P G. Kinetics of Halogenated Organic Compound Reduction by Iron Metal [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 26: 2634 – 2640.
- [11] Wang X Y, Chen C, Chang Y, et al. Dechlorination of Chlorinated Methanes by Pd/Fe Bimetallic Nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 815 – 823.
- [12] Wei J J, Xu X H, Liu Y, et al. Catalytic Hydrodechlorination of 2, 4-Dichlorophenol over Nanoscale Pd/Fe: Reaction Pathway and Some Experimental Parameters [J]. *Water Research*, 2006, 40: 348 – 354.
- [13] Xu J, Bhattacharya D. Modeling of Fe/Pd Nanoparticle-based Functionalized Membrane Reactor for PCB Dechlorination at Room Temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 9133 – 9144.
- [14] Ramos M A V, Yan W, Li X Q, et al. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core-shell Structure [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, 113: 14591 – 14594.
- [15] Mohmood I, Lopes C B, Lopes I, et al. Nanoscale Materials and Their Use in Water Contaminants Removal—A Review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20: 1239 – 1260.
- [16] Zhang M, He F, Zhao D, et al. Degradation of Soil-sorbed Trichloroethylene by Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles: Effects of Sorption, Surfactants, and Natural Organic Matter [J]. *Water Research*, 2011, 45: 2401 – 2414.
- [17] Song H, Carraway E. Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-valent Iron: Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 6237 – 6245.
- [18] Karn B, Kuiken T, Otto M. Nanotechnology and In Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117 (12): 1823 – 1831.
- [19] Schrick B, Blough J L, Jone A D, et al. Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14: 5140 – 5147.
- [20] Wu L F, Ritchie S M C. Removal of Trichloroethylene from Water by Cellulose Acetate Supported Bimetallic Ni/Fe Nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 285 – 292.
- [21] Barnes R J, Riba O, Gardner M N, et al. Optimization of Nano-scale Nickel/Iron Particles for the Reduction of High Concentration Chlorinated Aliphatic Hydrocarbon Solutions [J]. *Chemosphere*, 2010, 79: 448 – 454.
- [22] 黄园英, 刘菲, 汤鸣皋, 等. 纳米镍/铁和铜/铁双金属对四氯乙烯脱氯研究 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27 (1): 80 – 85.
- Huang Y Y, Liu F, Tang M G, et al. Dechlorination of Tetrachloroethene with Nanoscale Ni/Fe and Cu/Fe Bimetallic Particles [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27 (1): 80 – 85.
- [23] Paretii G K, Doong R. Dechlorination of Chlorinated Hydrocarbons by Bimetallic Ni/Fe Immobilized on Polyethylene Glycol-grafted Microfiltration Membranes under Anoxic Conditions [J]. *Chemosphere*, 2012, 86: 392 – 399.
- [24] Helland B R, Alvarez P J J, Schnoor J L. Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride with Elemental Iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 41: 205 – 216.
- [25] Xu W Y, Gao T Y. Dechlorination of Carbon Tetrachloride by the Catalyzed Fe-Cu Process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19: 792 – 799.
- [26] Li T, Farrell J. Reductive Dechlorination of Trichloroethene and Carbon Tetrachloride Using Iron and Palladized-iron Cathodes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34: 173 – 179.
- [27] 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.
- [28] Lien H L, Zhang W X. Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1999, 9: 1042 – 1047.
- [29] Lien H L, Zhang W X. Enhanced Dehalogenation of Halogenated Methanes by Bimetallic Cu/Al [J]. *Chemosphere*, 2002, 49: 371 – 378.
- [30] Choi W, Hoffmann M R. Photoreductive Mechanism of CCl₄ Degradation on TiO₂ Particles and Effects of Electron Donors [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 1646 – 1654.
- [31] Yang X G, Li Y, Lu A H, et al. Photocatalytic Reduction of Carbon Tetrachloride by Natural Sphalerite under Visible Light Irradiation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95: 1915 – 1921.

Kinetics and Mechanism of Carbon Tetrachloride Rapid Reduction by Nanoscale Ni-Fe Particles Using Scanning Electron Microscope

HUANG Yuan-ying¹, WANG Qian², HAN Zi-jin², LIU Fei^{2*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

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

Abstract: The nanoscale iron particles have high specific surface area and high reactivity, can be used to rapidly reduce chlorinated alkene to the non-toxic chloride ions, chlorine-free end products ethene and ethane. But nanoscale iron particle degrades chlorinated alkanes with much toxic intermediate or end products. A small amount of a second metal deposited on the iron surface has proved to enhance the reactivity of metal particles. In this paper, laboratory-synthesized nanoscale Ni-Fe (2% by weight) particles have diameters on the order of 20 – 60 nm using Scanning Electron Microscope. In batch experiments, the kinetics, products, stability of performance, and mechanism of carbon tetrachloride (CT) by Ni-Fe nanoparticles were investigated. CH₄ (~42%) and CH₂Cl₂ (~17%) in nanoscale Ni-Fe system were the major end products. Compared to nanoscale iron and the cast iron scarp, a major benefit of the nanoscale Ni-Fe particles for treatment of CT is the low yield of chlorinated by-product. Due to the presence of catalyst (Ni) on the surface, dechlorination rate was significantly increased and production of chlorinated byproducts was notably reduced. Catalytic metal Ni from the nanoscale Ni-Fe particles would not dissolve into water so that it would not form a secondary contamination of water body. The laboratory-synthesized nanoscale particles are quite stable under ambient conditions. For nano-scale Ni-Fe particles system, the end-product CH₄ were reduced by 13% compared with nanoscale Pd-Fe particles. Although nano-scale Pd-Fe particles are effective in dechlorination of chlorinated organic compounds, nano-scale Ni-Fe particles are more economically viable which made it possible for the large scale remediation of water and soil contaminated by chlorinated organic compounds.

Key words: Scanning Electron Microscope; nanoscale Ni-Fe particles; carbon tetrachloride; dechlorination mechanism