

废水中氯代有机物的脱氯研究

徐召阳^{1,2}, 刘洪刚³, 蔡连国^{4*}

¹山东科技大学, 山东 青岛

²山东产业技术研究院研究生院, 山东 济南

³济南市生态环境局章丘分局, 山东 济南

⁴山东产研生态环境研究院有限公司, 山东 济南

收稿日期: 2022年5月19日; 录用日期: 2022年6月23日; 发布日期: 2022年6月30日

摘要

常规水处理工艺通常不能完全将废水中的氯代有机物去除, 残留的氯元素仍然具有相当大的环境风险, 如何有效地脱除废水中的氯元素是一个亟待解决的难题。本文概述了废水中氯代有机物的来源、种类和危害, 并总结了化学还原法去除氯代有机物的发展现状, 重点介绍了化学催化剂的性质、种类和投加量以及pH对氯代有机物进行脱氯的影响, 并介绍了化学氧化法、物理吸附的工艺的组合集成技术。在此基础上, 对未来化学还原技术去除氯代有机物的研究和发展趋势进行了展望。

关键词

氯代有机物, 脱氯技术, 纳米零价铁, 双金属催化剂

Study on Dechlorination of Chlorinated Organic Pollutants in Wastewater

Zhaoyang Xu^{1,2}, Honggang Liu³, Lianguo Cai^{4*}

¹Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong

²Graduate School of Shandong Institute of Industrial Technology, Jinan Shandong

³Zhangqiu Branch of Jinan Ecological Environment Bureau, Jinan Shandong

⁴Research Institute of Ecological Environment of SDIIT Ltd., Jinan Shandong

Received: May 19th, 2022; accepted: Jun. 23rd, 2022; published: Jun. 30th, 2022

Abstract

The conventional water treatment process usually can not completely remove the chlorinated or-

*通讯作者。

文章引用: 徐召阳, 刘洪刚, 蔡连国. 废水中氯代有机物的脱氯研究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(3): 661-683.

DOI: 10.12677/aep.2022.123086

organics in the wastewater, and the residual chlorine still has considerable environmental risk. How to effectively remove the chlorine in the wastewater is an urgent problem to be solved. This paper summarizes the sources, types and hazards of chlorinated organics in wastewater, analyzes the feasibility of removing chlorinated organics by chemical reduction method, focuses on the nature, types and dosage of chemical catalysts and the influences of dechlorination of chlorinated organics by pH, and introduces the combination and integration technology of chemical oxidation method and physical adsorption process. Thirdly, the future research and development trend of chemical reduction technology for the removal of chlorinated organics are prospected.

Keywords

Chlorinated Organics, Dechlorination Technology, Nano Zero Valent Iron, Bimetallic Catalysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. 引言

氯代有机物(COCs: chlorinated organic compounds)是指一类有机物结构中氢原子被氯原子取代,并以碳作为骨架与氯相结合的一系列有机物的总称。氯代烃(CHCs)是至少含有一个共价键合氯原子的有机化合物,按烃种类的不同,氯代烃可分为氯代烷烃、氯代烯烃、氯代芳香烃等。氯代烃通过挥发、容器泄漏、废水排放、及农药使用等途径进入环境,对大气、土壤、地下水和地表水造成严重的污染。根据研究表明,大部分的氯代有机物具有毒性强、难生物降解及易富集于生物体内等特征,已经严重地威胁了生态环境的可持续发展。

此外,还有很多氯代有机物能够引起三致效应(致癌、致畸、致突变) [1],而且其具有类脂物可溶性,容易被皮肤的黏膜和皮肤吸收而对健康造成直接的伤害。我国是氯代有机物产品和消耗的大国,在废水处理领域针对氯代有机物的控制这一重大课题,无疑是国内外专家和技术人员所要面对的巨大挑战,与此同时,开发有效的治理方法和修复技术也刻不容缓。

2. 物理法

利用氯代有机物的挥发性、溶解性等物理性质,从气体、水体等介质中把氯代有机物分离出来的方法统称为物理法,主要包括:汽提法、萃取法、曝气挥发法和活性炭吸附法等技术。

2.1. 汽提法

依靠氯代有机物自身的挥发特性,通过气体吹脱,将氯代有机物从液相中分离出来。这种方法仅仅是简单地将氯代有机物从液相转移到气相中,在整个过程中并没有发生氯代有机物的降解反应。

这种技术常采用的装置为填充塔,工业治理含二氯乙烷的废水时,会将其通过装有填料的汽提塔,可使含二氯乙烷的工业废水浓度降至 10 mg/L [2]。这项技术具有操作简单、经济成本低等优点,但只能局限于处理小分子的挥发性氯代有机物,而且容易导致大气臭氧层的破坏。

2.2. 吸附法

该方法是采用具有比表面积大、孔隙结构多的吸附材料实现水相中氯代有机物的吸附去除。其优点

是：吸附材料来源广泛、设备要求低、操作简单，污染物去除率高等。

2.2.1. 活性炭吸附

废水中 2,4,6-三氯酚的初始浓度为 20 mg/L, 当活性炭用量为 10 mg/100ml 废水时, 吸附三十分钟后, 出水浓度可以达到 8 mg/L, 污染物去除率是 60%; 若活性炭用量增加至 500 mg/100ml 废水时, 在相同吸附时间条件下, 出水浓度可以达到 2 mg/L, 污染物去除率是 90% [3]。

利用椰壳制备的活性炭材料(CSAC)对液相中 2,4-二氯苯氧乙酸(又称 2,4-滴, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)吸附去除, 在温度为 30℃ 条件下, 结果表明 CSAC 的最大吸附容量可达到 368.0 mg/L。活性炭纤维(ACF)是相比于活性炭更加高效的吸附材料, 即使吸附质浓度处于较低的水平时仍可以保持良好的吸附能力, 例如, 去除废水中难被吸附的四氯化碳, 经历 3 min 就可以达到吸附平衡, 对应的静态吸附容量为 58.07 mg/g, 而且这个吸附过程属于物理单分子层吸附, 满足 Freundlich 吸附等温方程[4]。

2.2.2. 树脂吸附

HDX-8 树脂对于废水中 2,4-二氯苯酚的最大静态吸附量为 9.725 mg/g, 吸附去除率可达到 99%, 而且利用 1M 的氢氧化钠溶液对这种树脂进行洗脱就可以实现再生, 方便于重复使用[5]。

这些氯代有机物在不同介质中的转移或者富集的过程, 并没有从根本上改变污染物质的化学属性, 而且容易造成二次污染, 所以物理法并不能从本质上解决氯代有机物的污染问题。此外, 物理法的选择性比较差, 当废水中还存在其他种类的高浓度有机物时, 由于污染物之间的竞争关系, 会引起治理成本的升高、污染物去除效率的下降等不良后果, 无法保证处理后的排出水可以达标排放。

3. 生物法

自然界中微生物通过某些有机物作为营养源, 供给自身的新陈代谢作用, 以实现氯代有机物转化分解的方法, 根据降解条件的差异可以分为好氧氧化和厌氧还原。

3.1. 好氧氧化法

氯代芳香族化合物氧化脱氯是指苯环被氧化并脱去苯环上的氯原子的过程。根据脱氯反应的先后可将脱氯过程分为以下两种方式: 1) 先开环再脱氯, 即在加氧酶的作用下, 好氧微生物使苯环羟基化, 形成氯代儿茶酚, 进行邻位、间位开环再进行脱氯。研究表明, 将 *Pseudomonas* sp2 细菌细胞固定化后, 该株细菌对 2,4,4'-三氯联苯分子上氯原子较少环上的 2, 3 位进行氧化亲核攻击, 然后生成中间产物 3-氯-2-羟基-6-氧-6-苯-2,4-二氯-苯甲酸[6]。2) 先脱氯再开环, 即在水解酶的作用下, 氯代芳香族化合物先脱氯后再打开苯环, 最终矿化[7]。氯代脂肪族化合物的氧化模式有两种: 1) 降解微生物通过加氧酶将分子 O₂ 引入到有机分子中从而破坏有机物结构, 实现降解。如三氯乙烯在甲烷单氧酶的作用下, 先形成三氯乙烯环氧化物, 然后进一步分解为甘油酸、二氯乙酸或甲酸、一氧化碳等, 最后转化为 CO₂。2) 部分降解微生物直接以氯代脂肪族化合物为唯一碳源和能源加以利用[7]。

好氧氧化法虽然可以将氯代有机物彻底矿化, 但其降解的速率会随着有机污染物中被氯取代数量的增加而降低[8]。微生物修复是目前研究最多的 PCBs 污染修复技术之一。微生物降解 PCBs 存在两种不同的作用模式: 对低氯代联苯(Cl 原子数 < 6)以好氧降解为主, 主要是共代谢过程, 既微生物在利用联苯、苯酸盐、琥珀酸盐等作为生长基质时产生的氧化酶专一性不高, 也能将与之结构相似的 PCBs 氧化为氯代苯甲酸; 对高氯代联苯先经过厌氧脱氯至低氯代联苯, 再经好氧降解过程彻底去除[9] [10]。

瞿福平等利用测定微生物呼吸耗氧量的方法, 对氯代苯及氯代酚类中的 7 种优先污染物(氯苯、邻、间、对-二氯苯、1,2,4-三氯苯、邻氯酚、2,4-二氯酚), 用经它们分别驯化的活性污泥对其好氧生物降解动力学进行了研究。结果表明: 7 种受试物在活性污泥中降解符合一级动力学关系, 其降解速率常数由大

到小具有如下顺序:邻氯酚、2,4-二氯酚、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯。在 15℃~30℃, 7 种受试物的降解速率常数随温度升高而增大, 变化关系符合阿仑尼乌斯公式。其中对氯苯类有机物的降解要求底物苯环上至少具有一个“连续三空结构”, 该结构个数越多, 反应速率越快[11]。

唐伟等[12]在长期受多氯联苯污染的土壤中, 以联苯为唯一碳源和能源富集, 分离得到 35 株菌中挑选出的 4 株细菌棒状杆菌(*Corynebacterium* sp.) WL8、芽孢杆菌(*Bacillus* sp.) WL10、微杆菌属(*Microbacterium* sp.) XS4 和柠檬酸杆菌(*Citrobacter* sp.) XS7, 在含联苯 100 mg·L⁻¹ 的液体无机盐培养基中培养至 2/3 对数期时, 以 10,000 r·min⁻¹ 在 4℃ 下离心 5 min, 弃上清液, 用 pH 为 7.2 的无菌磷酸盐缓冲液洗涤菌泥, 再在上述条件下离心 5 min, 重复 3 次, 最后得到的菌泥用缓冲液调到菌悬液浓度 1.0 MCF。吸 0.2 mL 菌液至含 2 mg·L⁻¹ 的 PCB61 和 100 mg·L⁻¹ 联苯的 20 mL 无机盐培养基中, 硅胶塞封口, 在 28℃、150 r·min⁻¹ 摇床上避光培养, 在好氧的情况下均可以对 2,3,4,5-四氯代多氯联苯(PCB61)进行降解, 其中尤其是 *Corynebacterium* sp.WL8 对 PCB61 的 5 天去除率已经接近 50% [12]。

3.2. 厌氧还原法

氯代芳香族化合物的还原脱氯是在厌氧或缺氧的条件下通过微生物的作用由氢取代氯, 逐一脱氯形成氯代中间产物的过程。氯代脂肪族化合物降解的第一步是还原脱氯, 还原过程中底物分子上与碳碳双键相邻的两个氯原子被脱除, 并形成一个新的碳碳三键。

多氯代有机化合物(polychlorinated organic compounds, PCOCs)通常具有较高的化学稳定性、脂溶性和生物富集性等特征。微生物降解是 PCOCs 降解的主要方式, 由于氯原子强烈的吸电子性使 PCOCs 分子的电子云密度下降很难实现好氧氧化降解。而在厌氧条件下, 氧化还原电位越低, PCOCs 在酶的作用下越容易受到还原剂的亲核攻击, 氯原子越容易被取代转化为低氯代化合物, 使 PCOCs 毒性和持久性大大降低[13]。

通过氯酚的驯化可以明显提高厌氧污泥对氯酚的降解活性和降解率, 消除利用氯酚的滞后期, 驯化污泥降解活性的高低与原污泥的活性、菌群类型及氯酚的种类等因素有关。沈东升等[14]进行的研究表明, 在以氯苯驯化污泥接种的上流式厌氧反应器中可形成降解 PCP (五氯酚)的厌氧颗粒污泥。在 HRT200~220 mg/(L·d)时, 该反应器可有效地处理含 PCP170~180 mg/L 的废水, PCP 去除率大于 99.5%。实验表明厌氧颗粒去除 PCP 的主要机制是生物降解。

4. 化学法

采用人工添加化学试剂或者外部施加光、电, 声波等形式能量的方式, 促使氯代有机污染物可以发生一系列的氧化还原反应, 以实现分解或无害化的方法。

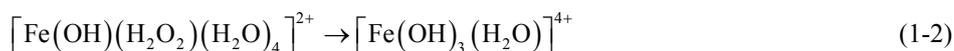
化学法可以分为化学氧化法和还原法两大类, 其中化学氧化法包括焚烧法、Fenton 试剂氧化、光催化氧化、超临界水氧化和超声化学氧化等; 化学还原法包括单金属还原、双金属还原等方法。

4.1. 化学氧化法

4.1.1. Fenton 试剂氧化

Fenton 试剂去除氯代烃反应前期符合一级动力学特征, 速率常数受 Fe²⁺浓度影响很大。反应前期, Fe²⁺、H₂O₂ 浓度较高, Fe²⁺以水合离子 Fe(OH)(H₂O)₅²⁺ 存在, H₂O₂ 在 Fe²⁺第一个配位体上配位交换, 随后体内二电子转移, 生成高价铁 Fe⁴⁺ aq, 其氧化性很强, 通过电子转移进攻氯代烃中电子密度较大的基团。Fe(OH)₃(H₂O)⁴⁺ 中间体继续反应生成·OH, 同时 Fe²⁺和 H₂O₂ 反应也会生成·OH。方程如下[15]:





Fe^{4+} aq 是 Fenton 反应的氧化剂, 所以 Fe^{2+} 浓度对前期反应影响很大。持续加入 H_2O_2 有利于形成高价铁 Fe^{4+} aq, 避免高浓度 H_2O_2 瞬时形成过多 $\cdot\text{OH}$ 而白白消耗。 $\cdot\text{OH}$ 氧化性也很强, 但由于高价铁 Fe^{4+} aq 的竞争, 氯代烃先和高价铁 Fe^{4+} aq 反应, 后来 $\cdot\text{OH}$ 逐渐取得主导地位。反应后期符合二级反应动力学特征, 反应后期 H_2O_2 浓度较低, 不易形成高价铁 Fe^{4+} aq, $\cdot\text{OH}$ 占主导地位。实际上, 前期中也存在 $\cdot\text{OH}$ 作用, 后期也出现高价铁 Fe^{4+} aq 作用。

1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)、三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)的初始浓度为 20 mg/L, H_2O_2 浓度分别为 22.9 66、344.48、459.31 mg/L, $n[\text{H}_2\text{O}_2]/n[\text{Fe}^{2+}] = 5$, $\text{pH} = 3$, 反应溶剂为去离子水, 反应时间为 10 min, 分别在 10℃、20℃、30℃、40℃的情况下, 反应速率随温度升高而增大, 在 20℃反应时, Fenton 试剂对 1,1-DCE、TCE 和 PCE 的去除率均达 95%以上[15]。

4.1.2. 高铁酸钾试剂氧化

高铁酸钾氧化链烃时, 大分子或带支链芳烃一步步被氧化为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 PO_4^{3-} 等无机物。高铁酸钾溶于水, 反应开始生成高价铁 Fe^{5+} 、 Fe^{4+} 复合物, 最终生成 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体沉淀, 吸附絮凝大量阴阳离子、有机物和悬浮物。因此, 高铁酸钾氧化去除氯代烃机理是氧化、吸附共同作用的结果。

在 1,1-DCE、TCE 和 PCE 的初始浓度为 20 mg/L, K_2FeO_4 的初始浓度为 4 g/L, $[\text{K}_2\text{FeO}_4]_0/[\text{氯代烃}] > 90$, K_2FeO_4 过量, $\text{pH} = 3$, 反应溶剂为去离子水, 反应时间为 4~9 h, 温度为 20℃~50℃时, 高铁酸钾氧化 1,1-DCE, 在 50℃时的反应效果最佳, 去除率为 67.48%; TCE 的去除率为 88.73%; PCE 去除率分别为 97.37% [15]。

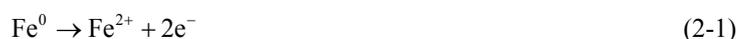
4.2. 化学还原法

金属还原法降解主要分为零价金属还原和双金属还原。其中, 零价金属中 Fe、Ag、Zn、Mg 具有较好的还原性, 零价铁作为一种有效的还原剂被大量应用于治理被氯代有机物污染的水。

4.2.1. 氮化碳负载纳米零价铁对三氯乙烯的还原脱氯[16]

氮化碳负载纳米零价铁(nZVI@CN)是通过 NaBH_4 液相还原沉积法制备得到。其原理是向铁盐溶液中逐滴加入还原剂, 在 N_2 氛围下高速搅拌, 使溶液中二价铁离子被还原为零价纳米铁颗粒, 并负载于载体上。具体步骤为[16]: ① 称取相同质量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体和 CN 粉末溶于 100 mL 浓度为 25% 的乙醇溶液中, 超声清洗 30 min。② 将上述混合溶液转入三口烧瓶中, 持续通入 N_2 , 机械搅拌 30 min, 尽可能去除瓶内氧气, 形成无氧环境。③ 将 NaBH_4 溶液倒入恒压漏斗中, 在 N_2 氛围中向反应液中每秒 1~2 滴缓慢滴入, 滴加完后反应 30 min。④ 用磁选法对底部生成的黑色颗粒进行分离, 分理出来的 nZVI@CN 颗粒分别用无水乙醇和脱氧去离子水洗涤三遍。⑤ 将 nZVI@CN 颗粒放入真空干燥箱中 60℃烘干 12 h, 并充分研磨过 100 目筛, 备用。

nZVI@CN 对 TCE 的去除包括吸附和还原两个过程。首先 CN 作为 nZVI 的载体, 其较大比表面积和发达的孔隙结构为 nZVI 颗粒的负载提供活性位点, 使 nZVI 得到均匀分散, 同时也促进了对 TCE 的吸附, 增强了反应传质作用。其次, Fe^0 作为一种还原性物质可以将 TCE 还原, 如式(2-1 和 2-2)所示。nZVI 颗粒在水环境中容易被腐蚀生成 Fe^{2+} 和 H_2 , 如(2-3 和 2-4)所示, 这两者都可以作为还原剂参与 TCE 的还原脱氯反应, 如(2-5 和 2-6)。因此, Fe^0 作为主要的还原剂, 在 nZVI@CN 表面可直接通过电子转移实现 TCE 还原脱氯[16]。





TCE 的初始浓度为 20 mg/L, nZVI@CN 的投加量为 2 g/L, CN 和 nZVI 的质量比为 1:1, 溶液 pH 值为 6.9, 温度为 25°C, 在 3 h 内对 TCE 的去除率为 87.6% [16]。

零价金属还原由于反应速度较慢导致还原周期较长, 同时零价金属表面容易钝化从而影响反应活性。为了解决这一问题, 将过渡金属(包括 Pd、Pt、Ni、Cu 等)与基体金属结合构建纳米双金属体系。目前主要以铁系金属化合物作为主催化剂, 配合其他贵金属及其对应的离子作为辅助催化剂。

4.2.2. 钯/铁双金属还原脱氯[17]

1) 钯/铁双金属还原脱氯的机理及其研究发展

Brewsteretal 等, (1954)在常温条件下, 体积为 1 cm³ 的钯金属可以吸附约为 1 L 的氢气, 其最大吸附量可高达 2.8 L 左右, 由于钯金属表面具有较低的阴极氢超电势, 可以快速将表面吸附的氢气分解并转化成具有极强还原性的活性氢原子(·H)。Grittini 等(1995)提出双金属体系中的钯金属是零价铁腐蚀作用产生的氢气的收集器。Cheng 等(1997)则认为零价铁通过腐蚀作用产生的氢气可以被钯金属吸附并生成具有极强还原性的 Pd·H₂, 即氢气被插入到钯金属的晶格中, 由此与钯铁双金属颗粒表面吸附的氯代有机物分子发生还原脱氯反应, 并提出钯/铁双金属体系还原降解氯代有机物将发生如下三个反应步骤: 1) 零价铁在水相中发生腐蚀作用并产生了氢气; 2) 产生的氢气吸附在钯金属表面并嵌入其晶格中形成极强还原性的 Pd·H₂; 3) 利用 Pd·H₂ 作为脱氯反应的还原剂降解双金属体系中氯代烃(RCl)。全燮等(1998)提出了钯/铁双金属纳米颗粒对氯代有机物催化还原脱氯反应的主要途径如下:

- ① Fe 与 H₂O 反应生成 H₂, pH 值升高。
- ② 产生的 H₂ 和氯代有机物吸附在在金属颗粒表面, 并形成过渡络合物。
- ③ H₂ 攻击 M···Cl···R, 发生加氢反应, 氯原子脱落, 形成 Cl⁻。
- ④ Cl⁻ 和脱氯反应的产物从双金属表面脱附出来并释入本体溶液中。
- ⑤ Fe²⁺ 与水相中的溶解氧发生氧化反应, 生成 Fe(OH)₃ 沉淀, 使溶液的 pH 值降低。

(Schrick et al., 2002; Lien, 2007)向纳米零价铁体系中加入第二种金属作为加氢催化剂与零价铁共同构成双金属还原体系, 这项技术是将金属还原法与催化加氢有效地结合用于氯代有机污染物的治理, 其中所添加的金属多为过渡金属, 常见如钯、镍和钌等。这些过渡金属的空轨道通过与氯代有机物结构中氯原子的 p 电子对或者含双键有机物的 π 电子形成过渡络合物(如 Pd···Cl···R, Ni···Cl···R)以降低脱氯反应的活化能。

钯/铁双金属纳米颗粒由于具有较高的比表面积(33.5 m²/g)及表面反应活性, 因而相比较于普通金属铁在降解氯代有机污染物的过程中表现出更快的脱氯速率, 其特征反应速率常数通常为普通铁的 10~100 倍左右, 其中利用钯/铁双金属颗粒处理四氯化碳时产生的含氯产物(二氯甲烷)的产生率低于微量铁颗粒的三分之一。

2) 石墨烯负载钯/铁双金属纳米颗粒的制备

通过改进 Wang and Zhang (1997)的制备方法, 采用七水硫酸亚铁代替氯化铁, 以制备石墨烯负载钯/铁双金属纳米颗粒(Pd/Fe@r-GO), 其中使 Fe/GO = 2:1 和 Pd/Fe = 0.75:100。首先在四口圆底烧瓶反应器

中加入 100 mL 浓度为 0.04 M 的七水硫酸亚铁水溶液, 将氧化石墨烯置于瓶中, 并超声分散 1 小时, 在此过程中持续通入氮气使容器内保持缺氧状态。然后将 100 mL 浓度为 0.2 M 的硼氢化钠水溶液通过蠕动泵以 20 rpm (每分钟转数) 的速度滴入至上面的四口圆底烧瓶中, 同时用电动搅拌器以 400 r/min 的转数连续搅拌溶液, 反应时间控制在 10 小时左右以保证零价铁负载于石墨烯表面。

在此过程中, 观察发现溶液颜色逐渐变黑, 说明氧化石墨烯和亚铁离子分别被还原成石墨烯和零价铁。当形成悬浊液时, 向其中加入一定质量的六氯钼酸钾, 通过还原作用(即还原沉积法)在零价纳米铁颗粒表面镀上一层钼金属, 在此过程中持续充入氮气。

在反应完成后, 静止使合成的纳米复合材料沉淀, 然后用去离子水反复洗涤, 再用无水乙醇洗涤三次, 最后用冷冻干燥机烘干后密封, 并在无氧环境中保存留用。

3) 石墨烯负载钼/铁双金属纳米颗粒降解四氯化碳

四氯化碳的初始浓度为 400 mg/L, 最佳反应条件: pH 在 5.5 左右, 温度在 30°C~40°C 之间, Pd/Fe@r-GO 的最佳投加量选择为 0.5 g/L, 钼/铁的质量比选择为 0.75%, 四氯化碳经过 50 min 的催化还原降解反应后, 其去除率达到 81.8% [17]。

4.2.3. 钼/钛双金属脱氯技术[18]

1) 2,4-二氯苯酚在 Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD) 电极上的还原脱氯反应机理

首先 H₂O 在阴极得到电子生成氢氧根和高活性原子氢, 贵金属 Pd 对高活性原子氢有极好的亲和性, 能迅速将高活性原子氢储存在晶格之内。同时反应物 2,4-二氯苯酚吸附在 Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD) 电极表面, 吸附在 Pd 表面的 2,4-二氯苯酚和高活性原子氢接触发生反应, 活泼氢进攻 2,4-二氯苯酚结构中的 Cl 原子, 破坏 C-Cl 键的同时发生取代反应, 生成 HCl 以及脱氯后的产物, 随后分别从 Pd 表面脱附, 返回溶液之中, 脱氯过程到此结束。电催化体系中还会发生一种副反应, 就是溶液中的析氢反应高活性原子氢吸附在 Pd 表面之后得到电子可能生成 H₂, 2 份的原子氢在 Pd 表面也会生成 H₂, 然后从 Pd 表面脱附。

2) Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD) 电极的制备

利用原子层沉积技术将 Pd 纳米粒子负载在 TiO₂ 纳米管上。制备过程见图 1。使用六氟乙酰丙酮钯(II) 和福尔马林(37% 甲醛水溶液) 这两种物质作为前驱物对 Pd 进行沉积。将 Pd 罐保持在 90°C, 同时反应温度室设定为 200°C。对六氟乙酰丙酮钯(II) 和福尔马林进行连续脉冲、保持和吹扫形成一个 ALD 循环。六氟乙酰丙酮钯(II) 和福尔马林的连续脉冲、保持和吹扫时间分别为 1:30:30 s 和 3:30:30 s。为了增加六氟乙酰丙酮钯(II) 向腔室的传输, 在每次循环六氟乙酰丙酮钯(II) 脉冲之前将 Ar 气注入罐中 0.2 秒。选取 ALD 循环次数为 500 次, 得到制备好的 PdTiO₂NTs/Ti (ALD) 电极。

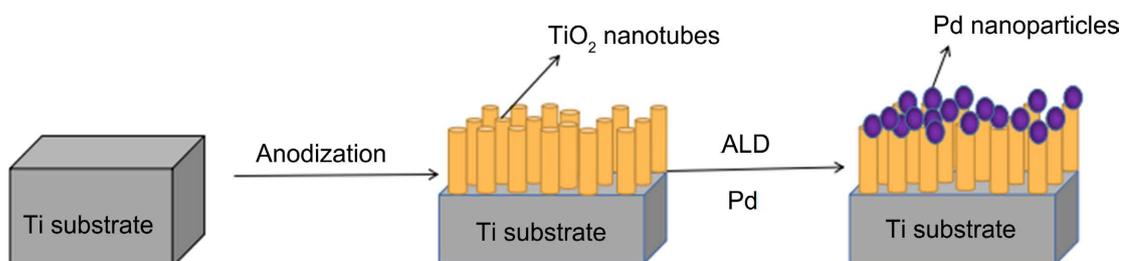


Figure 1. Schematic diagram of preparation of Pd-TiO₂NTs/Ti electrode [18]

图 1. Pd-TiO₂NTs/Ti 电极制备示意图[18]

3) 2,4-二氯苯酚的还原脱氯反应

降解初始浓度为 50 mg/L 的 2,4-二氯苯酚模拟工业废水反应最佳条件: 20°C、50 mmol Na₂SO₄ 电解

质、pH = 4、恒电流 40 mA。用阳极为 Pt 电极，Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD)为阴极降解 2,4-二氯苯酚，经过 60 分钟的反应，脱氯效率为 94.1% [18]。

4) 三氯乙烯在 Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD)电极上的脱氯反应机理

过渡金属 Pd 对氢气有极好的亲和性，1 cm³ 的 Pd 能储存自身 800 多倍体积的氢气，同时 Pd 将氯代有机污染物吸附到电极表面时会削弱 C-Cl 键，使得储存在 Pd 中的高活性原子氢更能容易破坏 C-Cl 键，从而取代 Cl 原子成功对有机氯代物进行脱氯还原。三氯乙烯在 Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD)电极表面还原如图 2 所示，整个还原脱氯过程发生如下反应。

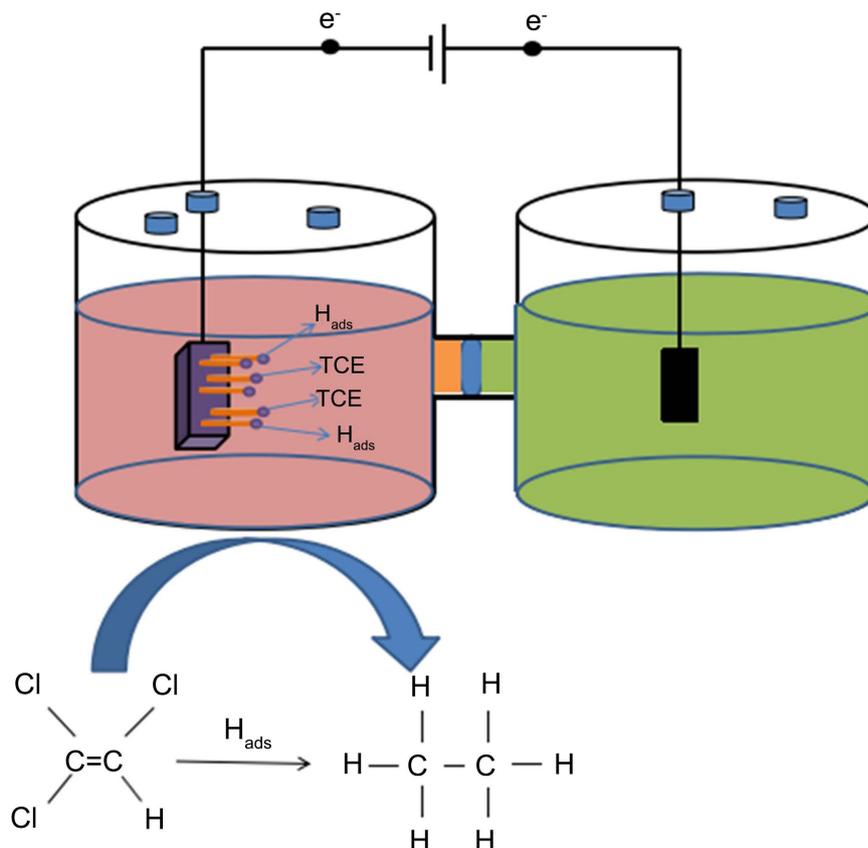
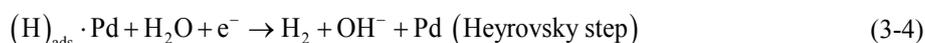
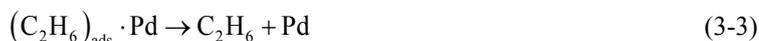


Figure 2. Schematic diagram of electrocatalytic hydrodechlorination of trichloroethylene [18]
图 2. 三氯乙烯的电催化加氢脱氯示意图[18]



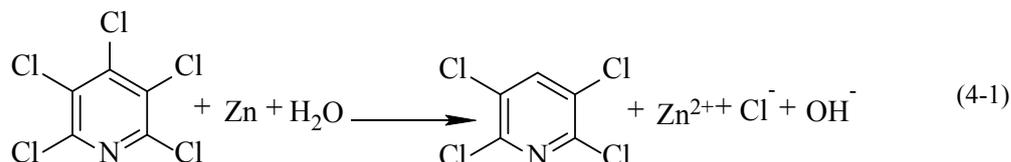
5) 三氯乙烯的还原脱氯反应

降解初始浓度为 40 mg/L 的三氯乙烯模拟地下水反应最佳条件：温度 20℃ 的室温、50 mmol Na₂SO₄ 电解质、pH = 5、恒电流 60 mA。用 Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD)阴极降解三氯乙烯，经过 90 分钟的反应，脱氯效率为 95.0% [18]。

4.2.4. 锌/银双金属体系中的五氯吡啶的还原脱氯[19]

1) 锌/银双金属体系对五氯吡啶的还原脱氯机理[19]

五氯吡啶还原脱氯的产物为四氯吡啶，未检测到其他副产物。反应可以用式(4-1)表示



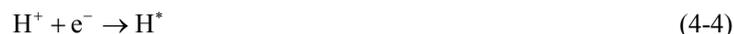
反应过程有氢的转移，由于银具有很强的吸卤特性，因此还原脱氯反应可能主要发生在金属银颗粒表面。在反应过程中，首先锌粉作为还原剂，被氧化释放出电子，见式(4-2)



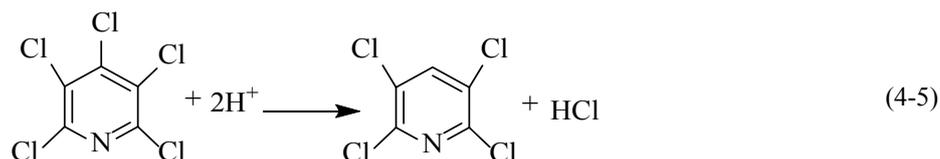
水作为质子供体，发生式(4-3)反应，



式(4-3)反应产生的 H^+ 作为电子接受体，在双金属表面形成高反应性的中间产物——新生态 H^* ，见式(4-4)。



H^* 攻击五氯吡啶上的氯生成四氯吡啶和氯离子，见式(4-5)



而 H^+ 在接受电子时同时还可能会发生式(4-6)反应



2) 锌/银双金属体系对五氯吡啶的还原脱氯小结

当硝酸银浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，在 30°C 、 60°C 、 78°C 下，在 pH 为 5，温度为 60°C 时的弱酸条件下脱氯效果最好，反应 3 h 后四氯吡啶脱氯效率可达到 60% 以上[19]。

4.2.5. 纳米 Ni-Fe 双金属对三氯乙烯的的催化脱氯[20]

1) 纳米 Ni-Fe 双金属的制备[20]

本实验通过液相还原的方法制备纳米 Ni-Fe 双金属，用 30 mL 脱氧去离子水溶解 $3.69 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.90 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将该溶液搅拌 5 分钟后，用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 7.0，然后逐渐加入 1.80 g 硼氢化钠，生成纳米 Ni-Fe 双金属颗粒。反应在室温下进行，为防止生成的纳米 Ni-Fe 被空气氧化，反应过程中反应器内需持续通入 N_2 ，充分反应后静置溶液，虹吸法将上清液吸出，再加入适量的脱氧去离子水洗涤 4 次，纳米 Ni-Fe 双金属制备完成。

2) 纳米 Ni-Fe 双金属对三氯乙烯的脱氯机理[20]

Bettina 等提出的反应机理为铁腐蚀，如图 3 所示。

铁与水发生反应生成氢气，腐蚀后将电子转移到纳米颗粒富含镍的具有催化活性的区域，该区域会还原性的吸收氢离子，腐蚀反应产生的氢会和三氯乙烯在该区域形成过渡络合物。氢气攻击被吸附的三氯乙烯分子的 C-Cl 键，使其遭到破坏。在富含镍的表面也会有氢气分子的产生，C-Cl 键断裂后，Cl⁻ 脱附进入溶液，同时铁镍形成了原电池，加速了电子的移动。

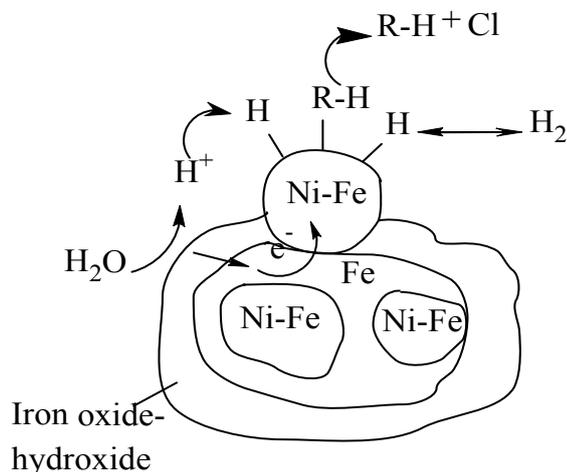


Figure 3. Dechlorination mechanism of bimetallic Ni-Fe nanoparticles Ni-Fe with TCE [21]

图 3. 纳米镍铁与 TCE 反应脱氯机理图[21]

3) 纳米 Ni-Fe 双金属对三氯乙烯的催化脱氯实验[20]

采用 25 mL 西林瓶作为反应器, 在纳米 Ni-Fe 双金属制备好之后, 加入 300 mL 脱氧去离子水再抽取 10 mL 纳米 Ni-Fe 浆液至反应器中, 抽真空通氮气脱氧, 用包被有聚四氟乙烯材料的橡胶塞封口, 通过玻璃注射器注入 0.5 mL 三氯乙烯储备液, 然后再用压盖机封口。此时, 反应器中三氯乙烯浓度为 23.8 mg/L, 镍铁浓度为 3.22 g/L。在西林瓶外做避光处理后, 将其倒置放入 130 转/min, 温度为 25℃ 的立式全温振荡培养箱振荡反应。

4) 纳米 Ni-Fe 双金属对三氯乙烯的催化脱氯小结[20]

① 在 CTCE = 23.8 mg/L, CNi-Fe = 3.22 g/L, pH = 8.5, 反应瓶中气液比为 29:21 的条件下, 加入纳米铁反应 6 小时后, 三氯乙烯去除率为 9.9%, 且仅在反应 2 小时后出现了峰面积为 140 (微伏·分钟) 的乙烷; 而加入纳米 Ni-Fe 双金属, 反应 8 小时后三氯乙烯去除率为 93.9%, 乙烷产率为 58.7 mol%。

② 在温度为 10℃~25℃ 范围内, 温度较高有利于三氯乙烯的催化脱氯; 在 pH 值为 6.5~7.5 范围内, pH 值较低有利于三氯乙烯的催化脱氯。在纳米 Ni-Fe 双金属投加量为 22.5 g/L 条件下, 反应 6 小时后, 近饱和浓度(1100 mg/L)三氯乙烯的去除率为 97.2%, 反应 8 小时后乙烷产率为 13.4 mol%。

4.2.6. Ni-Fe 双金属对氯代苯酚催化还原脱氯[22]

1) Ni-Fe 双金属对氯代苯酚的脱氯实验[22]

将铁粉与硫酸镍的质量比以 100:1 (铁粉 60 g/L, 硫酸镍 0.6 g/L) 的比例混合加入氯代苯酚溶液中, 密封于 25℃、120 r/min 下振荡反应 72 h, 过滤, 用硝酸银滴定, 测定反应液中 Cl⁻ 质量浓度的变化。

2) Ni-Fe 双金属对氯代苯酚脱氯小结[22]

① 单一零价铁对氯代苯酚的还原脱氯效率, 通常在 10%~25%, 在镍的催化作用下, 零价铁对氯代苯酚的降解率可以达到 70% 以上, 从而达到降低氯代苯酚的毒性、增加可生化性的目的。

② 当零价铁加入量为 60 g/L, 硫酸镍为 0.6 g/L, 氯代苯酚初始浓度在 25 mg/L 左右, 反应初始 pH 值控制在偏酸性的条件, 在最佳反应时间(不同的氯代苯酚最佳反应时间不同)会达到最佳的降解效果。

4.2.7. CMC(羧甲基纤维素钠)改性的纳米 Fe/Cu 双金属去除 2,4-二氯苯酚[23]

1) CMC 包覆改性纳米 Fe/Cu 双金属的合成制备

采用液相还原法制备 NZVI。将七水硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)加入 CMC 溶液中, 持续搅拌 5 min 后,

滴入硼氢化钠(NaBH_4)溶液, 反应如下: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{BH}_4^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^0 \downarrow + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2 \uparrow$, 搅拌 15 min, 后将溶液过滤并用无水乙醇将制备的改性 NZVI 冲洗 3 遍以去除杂质离子, 然后迅速转移至真空干燥箱中, 并于 70°C 下干燥 24 h [23]。

Fe/Cu 双金属的制备时将 Cu 的负载率选为 5%。称取一定量的无水硫酸铜(CuSO_4), 溶解后缓慢滴入改性 NZVI 溶液中, 反应如下: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, 滴加完毕后继续搅拌 10 min 使反应完全。反应依旧在不断通氮气的无氧环境中进行, 搅拌完毕后将溶液过滤并用无水乙醇将制备的改性 Fe/Cu 双金属洗涤 3 遍, 然后在 70°C 的真空干燥箱中干燥 24 h, 密封保存于煤油中[23]。

2) CMC 包覆改性 Fe/Cu 双纳米金属对 2,4-二氯苯酚的脱氯实验

2,4-二氯苯酚浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 双金属浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度设为 30°C , 转速设为 130 r/min, 并使用 $0.22 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜过滤, 使污染物与纳米颗粒分离开。

3) 实验小结

当 CMC 包覆比为 80% 时, Fe/Cu 双金属脱氯系统不仅脱氯率由改性前的 18.7% 提高到改性后 90.3%, 提高了 71.6%, 且脱氯产物由 2-氯苯酚与 4-氯苯酚进一步脱氯至苯酚, 抑或由 2,4-二氯苯酚直接还原为苯酚[23]。

4.2.8. 纳米镍/铁和铜/铁双金属对四氯乙烯脱氯[24]

1) 纳米镍/铁和铜/铁双金属的制备[24]

在 $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 磁力搅拌器搅拌条件下, 将 $1.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 水溶液加入到 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 水溶液中, 反应 5 min 后制得纳米铁颗粒。Fe³⁺ 被还原并生成沉淀, 反应方程式(5-1)如下:



用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和去氧水洗涤 3 遍后, 加入 NiCl_2 乙醇稀溶液, Ni^{2+} 被还原并沉积到铁表面, 在纳米 Fe 颗粒表面镀上一薄层 Ni 即制得纳米 Ni/Fe 颗粒(直径范围在 20~60 nm); 向纳米铁颗粒中缓慢加入 CuCl_2 乙醇稀溶液, 制得纳米 Cu/Fe 颗粒, 反应方程式(5-2)、(5-3):



用无水乙醇、去氧水分别洗 3 遍所制得的黑色颗粒。通过上述反应制得的湿沉淀于 $100^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 烘 4 h, 可获得烘干后的金属颗粒, 以上所有操作都在氮气流中进行。

2) 实验反应及小结[24]

将起始浓度为 $21.07 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PCE 加入到纳米双金属颗粒中(Ni/Fe 或 Cu/Fe), 即固液比为 0.30 g/50mL, 并用聚四氟乙烯盖子迅速封盖, 将其置于 20°C 恒温水浴中震荡, 震速为 $170 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应进行 2 h 后, 纳米双金属 Ni/Fe 对 PCE 的去除率达 93%; 反应进行 6 h 后, 纳米双金属 Cu/Fe 对 PCE 的去除率为 90%。

4.2.9. Cu/Fe 双金属去除四氯化碳[25]

1) Cu/Fe 双金属制备[25]

称取一定量铁粉, 预先去除铁粉表面的氧化物并用去离子水淋洗至中性。在预处理的铁粉中加入配制的硫酸铜溶液, 发生氧化还原反应: $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 振荡反应 24 h。制好的 Cu/Fe 双金属体系用去离子水充分清洗, 置于氮气环境干燥备用。

2) 实验反应

称取一定量 Cu/Fe 双金属于 100 ml 盐水瓶中, 加入 100 ml 反应介质溶液和四氯化碳, 并立即用带聚

四氟乙烯膜的铝盖封口。将盐水瓶置于摇瓶柜中恒温振荡反应，温度为 25℃，转速为 110 r/min，间隔一定时间取样测定。

3) 实验小结[25]

CT 的初始质量浓度为 16.0 mg/L 条件下，铜化率为 0.10%，Cu/Fe 双金属投加量为 2 g/L，pH 为 6.0 为最佳反应条件，Cu/Fe 双金属对 CT 的去除率可达 97.9%，对于 CT 的去除，Cu/Fe 双金属较零价铁更具有长效性，其寿命是零价铁的 2 倍以上。

4.2.10. 纳米 Fe/Ni 的负载和改性除 2,4-二氯酚[26]

1) 凹凸棒土负载型纳米 Fe/Ni 材料的制备

以改性凹凸棒土为负载材料，制备改性凹凸棒土负载纳米 Fe/Ni 材料。称取 2.23 g 的干燥的改性凹凸棒土，加入有 N₂ 保护的 500 mL 的三口烧瓶中，在加入 20 mL 现配 1 mol/L FeCl₂ 溶液(铁与负载材料的质量比为 1:2)，搅拌 30 min 使其混匀。将 80 mL 0.5 mol/L 现配的 NaBH₄ 溶液逐步滴加到三口烧瓶中，滴加完毕后搅拌 15 min，再加入 80 mL 0.5 mol/L NiCl₂ 溶液(镍与铁的摩尔比为 2%)，搅拌 20 min 后，将混合物抽滤，先后用去离子水和无水乙醇清洗三次得到的固体，将固体置于冷冻干燥机中干燥 14 h，得到改性凹凸棒土纳米镍铁材料。

2) 实验条件

CMC-ATP-Fe/Ni 的初始浓度为 800 mg/L，以凹凸棒土为载体，零价铁与凹凸棒土的质量比为 1:2，镍的掺杂比为 2%，选择 CMC 作为改性剂，改性剂浓度为 10 mmol/L，环境温度为 25℃，投加量为 2 g/L，pH 为 5~6 反应条件为最佳。

3) 反应机理

ATP-Fe/Ni 对 2,4 二氯酚的去除主要以还原为主，凹凸棒土作为载体仅起分散纳米零价铁的作用，铁作为电子供体，可以直接电子传递来触发 2,4-二氯酚的还原，同时还能将电子传递给水或氢离子，由于镍的催化性能，促进 H₂ 分解为活性氢，形成的活性氢同样具有强脱氯活性。2,4-二氯酚的还原途径为：大部分 2,4-二氯酚直接被还原为苯酚，另一部分 2,4-二氯酚先被还原为 2-氯酚和 4-氯酚，随后被还原为苯酚。

4.2.11. Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对 2,4-D(2,4-二氯苯氧乙酸)的脱氯[27]

1) Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 颗粒制备

称取适量 Fe₃O₄ 置于三口烧瓶中，加入一定量的 FeSO₄·7H₂O 溶液，搅拌一段时间，逐滴滴入 NaBH₄ 溶液(NaBH₄ 和 FeSO₄·7H₂O 按化学计量比 2:1 进行配制)，反应进行一段时间后，加入配好的 K₂PdCl₆ 溶液制得 Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 颗粒。

2) 脱氯实验

将制备好的 Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 放入三口烧瓶中，随后加入 2,4-D 溶液，将反应瓶置于恒温水槽中，搅拌 210 min，不同时间间隔取样，过程中持续往反应瓶中通入 N₂，维持厌氧还原环境。

实验基准条件：Fe₃O₄ 投加量为 4.0 g/L，纳米铁 1.0 g/L，Pd 化率为 0.5%，2,4-D 初始浓度为 10 mg/L，初始 pH 为 7.8，反应温度为 25℃，搅拌速率为 200 r/min。

3) 反应机理

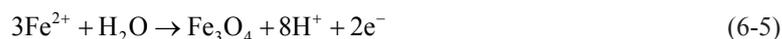
① Fe₃O₄ 具有磁性，Pd/Fe 颗粒可以附着在 Fe₃O₄ 表面，良好的分散开，不易团聚，并具有较大的比表面积，反应活性得以保持。

② 2,4-D 脱氯过程中，Fe-H₂O 腐蚀产生 H₂，如式(6-1)~(6-3)所示。生成的 H₂ 在催化剂 Pd 的作用下，生成高反应性的新生态 H，如式(6-4)H 攻击 2,4-D 取代苯环上的氯，形成脱氯产物 PA 和氯离子。



③ nZVI 的电子可以通过 Fe_3O_4 传递, 相当于增加了 Fe_3O_4 -Pd/Fe 体系的反应表面积, 增加与 2,4-D 的接触。

④ Fe^{2+} 在厌氧条件下可发生如下反应, 式(6-5)



上述过程产生的电子和 H^+ 可以促进 2,4-D 的还原脱氯。

4) 实验小结

纳米 Pd/Fe 可以通过 Fe_3O_4 进行稳定还原 2,4-D, 在脱氯过程中的中间产物是 2-CPA (2-氯苯氧乙酸), 其最终产物是 PA (苯氧乙酸)。2,4-D 的去除率随 Fe_3O_4 的投加量增加而增大。 Fe_3O_4 的投加量从 0 增加到 $10.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2,4-D 的去除率从 47.3% 提高到 99.6%。可以发现, 通过 Fe_3O_4 稳定化处理, 改善了纳米颗粒易团聚的特点, 使纳米 Pd/Fe 更加分散和稳定。

4.2.12. Pd-Fe/C 催化氯酚还原脱氯 - 氧化联合降解[28]

1) Pd-Fe/C 负载型催化剂的制备

通过沉积沉淀法制备 Pd-Fe/C 负载型催化剂。将 $0.98 \text{ mmol FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.51 mmol PdCl_2 分别溶于 90 mL 的稀盐酸中, 把两种溶液与 10.0 g 活性炭(80~120 目)混合, 滴加 Na_2CO_3 至 $\text{pH} = 10$, 继续搅拌 1 h 。沉淀用去离子水洗涤至中性, 并且用 AgNO_3 检测至滤液中无氯离子。然后, 滴加 0.5 mol/L 的 NaBH_4 溶液 20 mL , 搅拌 1 h 。沉淀用去离子水洗涤至中性, 干燥, 得到 $0.5\% \text{ Pd}\sim 0.5\% \text{ Fe/C}$ 负载型催化剂。当 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量为 0.49 mmol 、 1.96 mmol 和 2.94 mmol 时, 分别得到 $0.5\% \text{ Pd}\sim 0.25\% \text{ Fe/C}$ 、 $0.5\% \text{ Pd}\sim 1.0\% \text{ Fe/C}$ 和 $0.5\% \text{ Pd}\sim 1.5\% \text{ Fe/C}$ 等 3 种负载型催化剂。

2) 多相催化反应过程

① 多相催化还原反应

在装有氢气通气管、冷凝管和温度计的 100 mL 的三口烧瓶中进行, 依次加入配好的 80 mL 4-CP (4-苯氯酚)或 2,4-DCP (2,4-二氯苯酚)溶液、 0.1 g 催化剂和 NaOH (1.1 eqiv), 连续通入 3 次 N_2 以置换掉三口烧瓶中的空气, 然后在磁力搅拌下以 10 mL/min 的流速通入氢气开始反应, 每隔一定间隔取样, 用气相色谱(GC)进行分析, 采用外标法进行定量。

② 多相催化氧化反应

还原脱氯过程结束后, 停止通氢气, 向反应装置中加入与催化剂中 Fe 的摩尔量比为 1:15 的 H_2O_2 (10% , V/V) 进行催化氧化反应, 并进行搅拌, 每隔一定时间取样, 用气相色谱(GC)分析进行分析, 采用外标法进行定量。

3) Pd-Fe/C 催化 4-CP 和 2,4-DCP 的还原脱氯 - 氧化降解

为了避免还原脱氯反应生成的 Cl^- 对催化剂的毒化作用, 首先加入 NaOH 中和还原脱氯反应中生成的 HCl , 4-CP 还原脱氯反应产物为苯酚; 2,4-DCP 还原脱氯反应产物为 2-CP、4-CP 和苯酚, 没有环己酮和环己醇的生成; 在 Pd-Fe/C 催化下, 4-CP 和 2,4-DCP 发生还原脱氯最终生成苯酚。

CP 和 2,4-DCP 还原脱氯终产物苯酚被氧化、开环, 生成乙酸等小分子物质, 并且最终矿化为 CO_2

和 H_2O ；在 Pd-Fe/C 催化剂存在下，催化剂会在弱酸性条件下产生并释放 Fe^{2+} ，并诱导 H_2O_2 产生大量的活性羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ，此时苯酚单体受到大量 $\cdot\text{OH}$ 的攻击，发生氧化并进一步开环，生成乙酸等小分子有机酸，并进一步被 $\cdot\text{OH}$ 攻击最终生成 CO_2 和 H_2O ，反应过程见图 4。

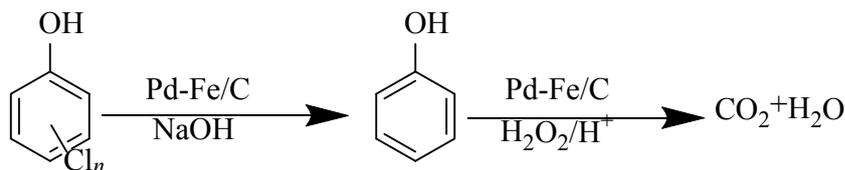


Figure 4. Remediation of 4-CP and 2,4-DCP by the combination of catalytic reductive dechlorination-oxidation over Pd-Fe/C [28]

图 4. Pd-Fe/C 催化 4-CP 和 2,4-DCP 还原脱氯 - 氧化反应过程[28]

4) 实验小结[28]

以 0.5% Pd~0.5% Fe/C 为催化剂，20 min 内可以将 4-CP 和 2,4-DCP 的催化还原脱氯转化为苯酚；加酸调节 $\text{pH} = 5$ 时，60 min 内苯酚被彻底降解为 H_2O 和 CO_2 ，转化率可达到 97.5% 以上，且稳定性大幅度提高，第三次处理过程中苯酚催化氧化率仍能达到 62.0% 以上。

4.2.13. 稳定化纳米级钯铁体系对 2,4-二氯苯酚的催化还原脱氯[29]

1) 纳米级钯铁系脱氯反应机理

采用 nZVI 技术去除含氯有机污染物的基本原理是利用零价铁的还原性，其水解反应产生的电子和氢气可以还原脱除氯代有机物上的氯，转变为氯离子释放到溶液中，氯代有机物则变为母体芳烃，极大降低了生物毒性，提高了可生物降解性。双金属体系中的 Pd 作为催化剂，可以加快铁的腐蚀，将产生的 H_2 聚集在 Pd 表面，进一步转化为反应活性更强的活性氢 ($[\text{H}]$)，形成反应活性位点，加快脱氯反应的进行。多壁纳米碳管 (MWCNTs) 可以达到快速吸附 2,4-二氯苯酚的作用。

2) 纳米级 MWCNTs- Fe_3O_4 -Pd/Fe 体系的制备

纳米级 MWCNTs- Fe_3O_4 -Pd/Fe 体系在一个持续通 N_2 的 1000 mL 的三口烧瓶中进行制备。将 1.5 g MWCNTs、摩尔比为 2:1 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.3319 g) 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.1983 g) 加入至三口烧瓶中，用去离子水超声 20 min，在 250 mL 聚四氟乙烯恒压漏斗加入 200 mL 等摩尔比氨水，缓慢滴加到三口烧瓶中，逐步生成 1 g 纳米级 Fe_3O_4 。 Fe_3O_4 纳米颗粒由磁铁收集沉降，并用无氧水洗涤三次。

再向三口烧瓶中加入 200 mL 含 7.4676 g $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液，用 250 mL 恒压漏斗缓慢滴加等摩尔比的 NaHB_4 水溶液，制备生成纳米级 Fe_3O_4 - Fe^0 体系。

然后向三口烧瓶中的纳米级 Fe_3O_4 - Fe^0 体系中加入一定量的 K_2PdCl_6 水溶液，并持续搅拌 1 h。

在磁铁的帮助下，对三口烧瓶中的最终产物使用大量无氧水进行洗涤，消除杂质离子对后续反映的影响。

3) 磁性 Fe_3O_4 -Pd/Fe 体系对 2,4-DCP 脱氯

在温度为 30°C ，通 N_2 的条件下，将制备的磁性 Fe_3O_4 -Pd/Fe 体系的三口烧瓶，置于恒温水浴锅中，然后倒入调好 pH 值得 498 mL 去离子水，再加入 2 mL 的 2,4-DCP 储备液 (初始浓度为 20 mg/L)，并用 500 rpm 的速率搅拌，开始反应。

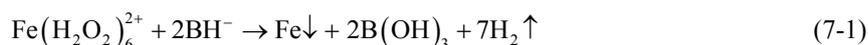
4) 实验小结

Fe_3O_4 和 Pd/Fe 具有协同效应，Pd/Fe 和 Fe_3O_4 的最佳质量比是 3:2，当钯化率为 0.20 wt% 时，反应 5 h 后，2,4-DCP 去除率可达到 76.4%。

4.2.14. 纳米 Cu/Fe 双金属对三氯乙烯的催化脱氯研究[30]

1) 纳米铁及其悬浮液的制备

本实验采用液相还原法制备纳米铁, 室温下将 3.70 g $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 脱氧超纯水, 然后向该溶液中缓慢加入 1.11 g 固体 NaBH_4 , Fe^{2+} 被还原为黑色纳米铁。反应方程式如下:



待反应结束后不再有气泡产生, 静置溶液使纳米铁沉淀, 用虹吸法将上清液吸出, 再加入 350 mL 脱氧超纯水得到 2.1 g/L 纳米铁悬浮液。为了防止得到的纳米铁被氧化, 整个制备过程中均需持续向三口烧瓶内通入 N_2 , 且所用超纯水均为经煮沸脱氧后冷却的超纯水。整个实验过程中精密定时电动搅拌器保持恒速搅拌。

2) 纳米 Cu/Fe 双金属及其悬浮液的制备

纳米 Cu/Fe 双金属的制备, 以 5.0 wt% 铜负载率为例。在得到纳米铁的浆液后, 加入 30 mL 脱氧超纯水得到纳米铁的悬浮液。将 20 mL 5 g/L 的 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液加入到纳米铁的悬浮液中, 纳米铁和氯化铜发生置换反应, 即铜离子被铁还原, 生成零价铜并, 沉积在纳米铁的表面。恒速搅拌条件下反应 30 min。反应方程式如下:



反应结束后洗涤, 得到 Cu/Fe 的浆液。加入 350 mL 脱氧超纯水, 得到 2.1 g/L 纳米 Cu/Fe 悬浮液。

3) 纳米 Cu/Fe 双金属催化脱氯机理

纳米 Cu/Fe 去除三氯乙烯的方式有吸附和脱氯两种, 吸附作用是将三氯乙烯从水相转移到纳米颗粒表面; 脱氯作用是将三氯乙烯脱氯转化为环境友好产物(如乙烷、乙烯等)。在纳米 Cu/Fe 脱氯降解三氯乙烯的反应中铜作为催化剂参与反应具有较好的催化性能。

催化剂金属铜存在与否, 对纳米铁脱氯三氯乙烯的速率有着重要影响。在没有催化剂金属铜存在的情况下, 脱氯反应发生在纳米铁表面的缺陷处, 铁缓慢腐蚀并提供电子, 电子转移到缺陷处, 与吸附在缺陷处的阳离子生成还原性原子氢(7-3), 生成速率较慢, 进而导致三氯乙烯的脱氯速率也较慢。

在催化剂金属铜存在的情况下脱氯反应发生在铜表面的催化活性位上。铁被腐蚀并提供电子, 电子被转移到铜的表面与吸附在铜表面的氧离子结合生成还原性原子氧(7-4), 由于铁和铜的电势差, 铁腐蚀速率较快, 进而导致原子氢生成速率较快, 三氯乙烯的脱氯速率也较快。



4) 纳米 Cu/Fe 双金属催化脱氯实验

当三氯乙烯的初始浓度为 4.7 mg/L 时, Cu 负载率为 5 wt%, pH 为 7.0, 纳米 Cu/Fe 的投加量为 2.0 g/L, 纳米 Cu/Fe 的脱氯效果达到最好。

4.2.15. 纳米 Co/Fe 双金属对 CCl_4 的催化脱氯[31]

1) 双金属催化还原脱氯机理[31]

双金属表面上进行催化脱氯的基本历程包括: Fe 和水反应生成 H_2 ; H_2 和多氯有机物在金属表面上吸附, 形成过渡络合物; H_2 攻击 $\text{M} \cdots \text{Cl} \cdots \text{R}$, 氯元素脱落, 形成 Cl^- ; Cl^- 和脱氯产生的有机物脱附离开催化剂表面进入溶液; Fe^{2+} 被水中的溶解氧化, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

2) 脱氯实验[31]

在四氯化碳的初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应温度是 80°C , 反应的时间 7 h, 搅拌转速在 140 r/min

和反应温度对纳米 Co/Fe 双金属脱氯四氯化碳有促进效果。

4.2.16. EDTA 优化纳米 Pd/Fe 对 2,4-D 的催化脱氯研究[32]

1) EDTA 优化的纳米 Pd/Fe 催化脱氯 2,4-D

在纳米 Pd/Fe 催化脱氯过程中, 纳米零价铁通过电子转移, 生成 Fe^{2+} 。EDTA 的投加, 可以络合纳米 Pd/Fe 在催化脱氯过程中产生的 Fe^{2+} 及可能存在的 Fe^{3+} , 阻止或减缓纳米 Pd/Fe 表面钝化层的形成, 保持纳米铁表面的反应活性位, 促进反应进行。另一方面, EDTA 可以吸附并且络合铁的氧化物, 剥离纳米 Pd/Fe 表面的钝化层, 促进催化脱氯反应进行。

2) 纳米 Pd/Fe 颗粒制备

称取一定量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 溶解后倒入三口烧瓶中, 逐滴滴入 NaBH_4 溶液; 反应一段时间后, 加入配好的 K_2PdCl_6 溶液, 制备得到纳米 Pd/Fe。

3) 催化脱氯实验

将制备好的纳米 Pd/Fe 颗粒放入三口烧瓶, 将反应瓶置于恒温水槽中, 随后加入 2,4-D 试剂, 开启搅拌机进行反应。同时, 开启恒流泵使络合剂 EDTA 以 $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度持续滴加到三口烧瓶中。反应进行 210 min, 不同时间间隔取样。反应过程中持续往反应瓶中通 N_2 以维持厌氧环境。

4) 小结

持续投加浓度为 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA, 纳米铁投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应初始 $\text{pH} = 4.3$, 钯化率 0.5%, 反应温度为 25.0°C , 转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 2,4-D 初始浓度 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 50 min 后, PA 生成率及 2,4-D 去除率均达到 100%。

4.2.17. Pd/C 催化 4-氯联苯加氢脱氯[33]

1) 脱氯实验

4-氯联苯在 Pd/C 催化下的加氢脱氯反应在装有温度计、通气管和冷凝管的 100 mL 的三口瓶中进行。依次将配好的 10 g/L 4-氯联苯溶液 80 mL, 20 mg Pd/C 和 0.188 g NaOH 加入三口瓶中, 连续通入 3 次 N_2 以置换掉三口烧瓶中的空气, 然后在磁力搅拌下以 $10 \text{ mL}/\text{min}$ 的流速通入 H_2 开始反应, 每隔一段时间取出 0.1 mL 反应液, 加入甲醇稀释至 1.0 mL 离心进行分析。反应液通过 UPLC 定量, LC-MS 定性。

2) 液相体系中 4-氯联苯加氢脱氯反应过程

芳香氯代物具有非常好的脂溶性, 通常液相催化加氢脱氯反应在有机溶剂中进行。然而在催化加氢脱氯反应中会生成一定量的 HCl, 而 HCl 会使催化剂中毒, 因此必须在反应中加入碱来中和 HCl, 以消除其对催化剂的毒害。首先, 选择 NaOH 作为碱, 4-氯联苯在液相体系中完全加氢脱氯生成联苯, 且无芳环加氢产物生成, 具体如图 5 所示。

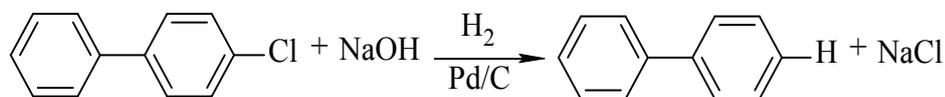


Figure 5. The postulated HDC pathway of 4-chlorobiphenyl in liquid-phase system [33]

图 5. 4-氯联苯液相加氢脱氯反应过程[33]

3) 小结

与极性非质子溶剂和非极性溶剂相比, 质子溶剂更有利于加氢脱氯反应的进行; 对质子溶剂来说, 4-氯联苯加氢脱氯反应速率随着反应速率的增加而逐渐增大。同时考察了水的添加对液相加氢脱氯反应的影响, 水的添加可以显著提高加氢脱氯反应速率, 而且, 在一定范围内, 水的加入量越多, 加氢脱氯

反应速率越大。通过比较不同溶剂及不同水加入量对 4-氯联苯加氢脱氯的影响发现异丙醇-水体系中的水可以有效避免加氢脱氯过程中催化剂活性和稳定性的降低。

4.2.18. Raney Ni 催化 4-氯苯酚加氢脱氯中的实验过程[33]

1) 实验部分

4-氯苯酚在 Raney Ni 催化下的加氢脱氯反应在装有温度计、通气管和冷凝管的 100 mL 的三口瓶中进行。依次将配好的 4-氯苯酚溶液 80 mL, Raney Ni 和 NaOH 加入三口瓶中, 连续通入 3 次 N₂ 以置换掉三口烧瓶中的空气, 然后在磁力搅拌下以 10 mL/min 的流速通入 H₂ 开始反应, 每隔一段时间取出 0.1 mL 反应液, 加入甲醇稀释至 1.0 mL 离心进行分析。反应液通过 GC 定量, GC-MS 定性[33]。

2) 小结

在液相加氢脱氯反应中, 与非质子溶剂相比, 质子溶剂是更好的溶剂; 对于质子溶剂中的加氢脱氯反应来说, 加氢脱氯反应速率随着溶剂极性的增加而逐渐增大。Raney Ni 催化剂在水和 50%水-乙醇 (50/50, v/v) 中比在乙醇中表现出更高的活性和稳定性。

4.2.19. 超声波/零价铁联合降解 1,2,4-三氯苯特性研究[34]

1) 实验部分

采用 250 mL 三口磨口烧瓶作为反应瓶, 往其中加入一定量还原铁粉以及 200 mL 已调节好初始 pH 及离子强度的 TCB 水溶液, 置于超声清洗槽上, 装上搅拌装置(采用覆盖有聚四氟乙烯材料的搅拌轴、搅拌叶、以防腐蝕), 开启冷却循环水, 控制温度在(25 ± 1)°C, 以玻璃注射器吸取 5 mL 溶液作为零点样, 调节超声功率, 开启超声, 搅拌(400 r·min⁻¹), 计时反应并按时取样, 反应过程中不曝气。反应液初始 pH 采用 NaOH、H₂SO₄ 溶液调节, 离子强度通过加入不同浓度的 Na₂SO₄ 溶液控制。

反应液经双层 0.45 μm 滤膜过滤, 经正己烷萃取浓缩(样液与正己烷体积比为 5:1), 取 3 μL 萃取液进行气相色谱分析: 分析方法采用高纯氮气为载气, 流速 40 mL·min⁻¹, FID 检测器检测, 外标法定量分析 TCB 浓度; 分析柱为 FFAP 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.33 μm), 柱温 120°C, 检测器和进口温度为 180°C。

2) 超声波/零价铁联合降解 1,2,4-三氯苯降解机理

除了其自身对 TCB 直接或间接的还原降解作用之外, Fe⁰ 还对协同体系中超声空化效应形成如下两种作用机制: a) 固体颗粒效应。Fe⁰ 作为一种固相催化剂能降低超声空化阈值, 与在均相液相中所需压力相比, 在 Fe⁰ 表面裂缝处形成空化泡所需声负压要小的多, 同时, 凹凸不平的 Fe⁰ 表面还可以提供大量汽化核, 因此, 同等超声条件下生成的空化泡数量增多, 空化效应增强。然而, 随着 Fe⁰ 量增大到一定程度时, 其对声空化的负面影响逐渐显露, 一方面, Fe⁰ 颗粒之间发生聚合及频繁碰撞, 使得在其表面或附近形成的空化泡有效崩溃之前破裂, 从而降低空化强度; 另一方面, 随着 Fe⁰ 量增大, 气液界面处紊流强度减弱, 气液两相间的传质过程受抑制, 致使 TCB 降解速率降低。b) 亚铁离子催化作用。在超声波作用下, 体系中 Fe⁰ 腐蚀加速, 亚铁离子大量生成, 催化分解超声过程中生成的 H₂O₂, 从而增加液相主体中羟基自由基浓度以及体系整体氧化反应能力, 反应历程如下:





式中:)))代表超声波

3) 小结

在降解 TCB 过程中, 超声波与零价铁之间体现出明显协同效应。超声波的剪切和清洗作用增大了 Fe^0 比表面积, 并提高其反应活性; 超声作用产生强烈冲击波和微射流增强了液、固两相间传质过程, 从而提高 Fe^0 还原降解 TCB 速率。 Fe^0 作为一种固相催化剂而存在一方面能降低超声空化阈值, 提高空化泡产量, 另一方面过量的 Fe^0 会导致空化泡低效破裂, 降低空化强度, 因此 Fe^0 量存在一最佳范围; 亚铁离子的 Fenton 催化效应能提升体系氧化能力。

随着 TCB 初始浓度的上升, 空化泡内混合气体 γ 值直线下降, 空化强度及 TCB 降解速率减小。超声功率的提高一方面加强了超声空化作用, 同时也加强了超声对 Fe^0 协同促进作用。高的溶液离子强度一方面加强了体系中 TCB 异相传质, 一方面提升空化阈值, 加强空化崩溃, 从而提高 TCB 降解速率。

4.2.20. 负载型纳米 Ni/Fe 双金属对水中 CT(四氯化碳)的催化还原脱氯[35]

1) 负载型 Ni/Fe 双金属纳米颗粒的制备

采用两步法来合成负载型 Ni/Fe 双金属纳米颗粒, 整个制备过程在四颈烧瓶中进行, 氮气曝气以保证厌氧环境, 并使用磁力搅拌器搅拌。其具体步骤如下: 首先将浓度为 0.4 M 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 5.58 g/L (以 $\text{Fe}^0/\text{载体} = 4:1$ 为例)的 GO (或 MWCNTs-OH)悬浊液超声分散后一起倒入四颈烧瓶中搅拌 30 min。然后将 2 mol/L 的 NaBH_4 溶液以 20 rpm 的转速通过蠕动泵滴入烧瓶中, 滴入结束后继续搅拌 30 min 以确保反应完全。随后将共沉淀产物收集并分别用无水乙醇和去离子水反复洗涤。紧接着将制备的半成品放入洁净的四颈烧瓶中, 加入 100 mL 的去离子水之后持续搅拌。随后将 32 mM 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(以 4% 的 Ni 负载率为例)通过蠕动泵持续滴加到溶液中, 同时用电动搅拌器以 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速连续搅拌溶液。其原理是通过 Fe^0 ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.441 \text{ V}$)将 Ni^{2+} ($E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0) = -0.23 \text{ V}$)从溶液中置换出来, 这一反应(式 9-1)可以确保 Ni 金属可以负载到 Fe^0 表面:



当含 Ni^{2+} 离子的溶液滴入完全后, 继续搅拌 30 min 以确保反应充分, 最后将收集所得金属颗粒用无水乙醇清洗数次后放入冷冻干燥机, 干燥后密封并在低温无氧环境中保存备用。

2) 反应机理

水体中的 CT 在负载型 Ni/Fe 双金属体系中的还原脱氯反应是一种物理化学反应机理, 最根本的反应原理是 Fe^0 作为电子供体源源不断的释放电子, 而氯代甲烷作为电子受体不断的得到电子发生还原, 有机物结构上的氯取代基以 Cl^- 的形式脱离到溶液中。金属 Ni 作为 H_2 还原 RCl 的催化剂,



由于载体的共轭结构和催化剂较大的比表面积, 能够促进催化剂将污染物从溶液中(均相)吸附到催化剂表面(非均相)。而反应产生的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 易形成含 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等的钝化层, 附着在催化剂表面阻隔反应的活性位点, 而 Cl^- 会使这一钝化层腐蚀脱落从而促进反应持续进行。

3) 小结

由于 Ni 金属降低了反应活性能, MWCNTs 提供了更多的活性位点, 使得其中 4 wt% Ni 含量的 Ni/Fe 双金属以 2:1 的质量比负载到 MWCNTs 上, 在溶液呈酸性和存在 Cl^- 的条件下也能在一定程度上促进反应的进行。

4.2.21. 纳米氮化钛掺杂钨/泡沫镍电极对 2,4-二氯苯氧乙酸的电化学催化还原脱氯[36]

1) 纳米氮化钛掺杂钨/泡沫镍电极的制备

先对泡沫镍(20 mm × 30 mm × 1.2 mm)进行预处理,将其置于丙酮中超声洗涤 20 min,去除表面油污,再静置于浓度为 80 g·L⁻¹的硫酸溶液中去掉表面氧化层,5 min 后取出并用蒸馏水清洗,然后使用 20 mL 去离子水于锥形瓶中配置摩尔浓度比为 1:3 的 PdCl₂ 和 NaCl 溶液,待完全溶解后,加入一定量的纳米氮化钛,超声分散 0.5 h,形成稳定的纳米氮化钛悬浮液,最后将预处理过的泡沫镍置于上述锥形瓶中,密封后放入 32℃ 恒温摇床内 12 h,制备完成的纳米氮化钛掺杂钨/泡沫镍电极使用蒸馏水反复冲洗后备用。

对照电极钨/泡沫镍电极采用置换反应法制备,使用 20 mL 去离子水于锥形瓶中配置摩尔浓度比为 1:3 的 PdCl₂ 和 NaCl 溶液,待完全溶解后,将经过预处理的泡沫镍置于所配置的溶液中,放入 32℃ 恒温摇床内 12 h,制备完成的钨/泡沫镍电极使用蒸馏水反复冲洗备用。

2) 2,4-D 的电化学催化还原脱氯实验

纳米氮化钛掺杂钨/泡沫镍或其他对照电极(钨/泡沫镍电极、泡沫镍电极)为阴极,金属铂电极(20 mm × 30 mm × 1.0 mm)为阳极。阴极反应室与阳极反应室的体积分别为 80 mL 和 40 mL,阴阳极间距约 80 mm。反应室之间由 Nafion-117 阳离子交换膜隔开,以防止脱氯反应生成的游离氯离子扩散到阳极室后被氧化生成氯气,同时减小阳极产生的氧气对阴极脱氯反应造成的影响。电解反应使用的电解质为浓度 10 mmol L⁻¹的 Na₂SO₄。降解反应在 25℃ ± 0.1℃ 的控温水浴槽中进行。在预设时间点使用 5 mL 玻璃注射器从阴极室中取 0.8 mL 反应液用作检测分析。

3) 2,4-D 电化学脱氯机理

以泡沫镍为基材的催化剂钨负载电极,通过间接还原脱氯作用催化剂生成活性氢原子[H]对 2,4-D 进行降解。

2,4-D 在降解的过程中生成了两种中间产物 *o*-CPA (邻氯苯氧乙酸)和 *p*-CPA (对氯苯氧乙酸),如图 6 所示。

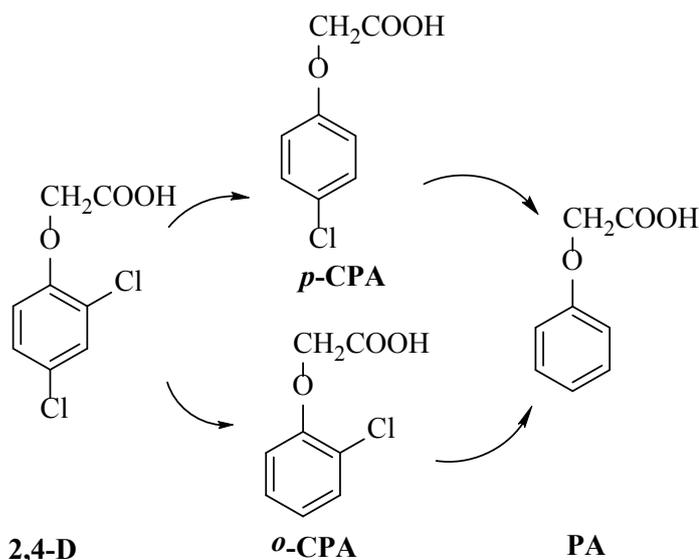


Figure 6. Reaction path of electrocatalytic reduction dechlorination degradation of 2,4-D [36]

图 6. 2,4-D 的电催化还原脱氯降解的反应路径[36]

4) 小结

纳米氯化钨掺杂钯/泡沫镍电极表面钯元素主要以零价态 Pd 的形式存在；钯负载量为 0.44 mg/cm^2 ，纳米氯化钨掺杂量为 2 mg 时，纳米氯化钨掺杂钯/泡沫镍电极对 2,4-D 的电催化脱氯效率达到近 100%，明显高于钯/泡沫镍电极的 57.13%。经过 5 次循环实验，复合电极的催化脱氯活性略有降低至 83.95%。

4.2.22. 钯基催化剂甲酸氢转移体系对有机氯化物的脱氯研究[37]

1) 负载型催化剂制备

选取 MCM-41、Fume silica、P25、HZM-5、HAP、NiO、MgO 等七种载体用等体积浸渍法将 PdCl_2 ，均匀负载在各种载体上。称取一定量的 PdCl_2 粉末。将其溶于 0.1 mol/L 的盐酸中(必要时进行超声辅助溶解)，配制成 0.05 g/mL (此浓度以 Pd 的质量计)的 $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ 溶液；按所需负载量的要求用移液枪吸取一定体积的 0.05 g/mL $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ 溶液稀释溶解于一定体积的水中，搅拌使其混合均匀；称取一定质量的载体置于小烧杯中，用移液枪吸取适量 $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ 溶液逐滴滴入载体中。并不断进行搅拌直至将所有的 $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ 溶液滴加完毕；溶液滴完之后，将保鲜膜封住烧杯口，室温放置 4 小时，并且每隔 30 min 进行搅拌一次，使其浸渍均匀；4 小时后，将烧杯放入烘箱中 383 K 干燥 12 h，在干燥过程也须不间断的进行搅拌，最后得到催化剂的前驱体。

2) 催化剂活化

将干燥后的催化剂前驱体从烘箱拿出，冷却至室温，并用玛瑙研钵研成粉末状，取适量平铺于石英舟上放入管式炉内进行氧化还原，其流程及气氛为：在氮气气氛下，从室温升至 673 K ，升温速率 5 K/min ；然后在氧气气氛下， 673 K 煅烧 30 min；之后切换成氮气，在此气氛下 30 min 降到 573 K ；再切换成氢气， 573 K 还原 30 分钟；最后切换至氮气，冷却至室温后收集催化剂，用氮气保护置于干燥处保存。

3) 小结

催化剂的浓度增加使溶液中活性中心及反应表面积增加，从而增大对 TCE 的脱氯速率。 1.5 wt\% Pd/MCM-41 为最优催化剂，对 TCE 的脱氯速率随着温度的升高而增大，甲酸的分解也加速。高浓度的 TCE：不利于加氢脱氯反应，这是因为 TCE 浓度增加使 TCE 与甲酸在催化剂上的吸附竞争增加，抑制了甲酸的解离。

4.2.23. 负石墨烯杂氮载 Pd 催化剂对 2,4-二氯酚的液相催化加氢脱氯[38]

1) 催化剂的制备

杂氮石墨烯的制备：取 1 g 石墨氧化物与一定量三聚氰胺混合均匀。再加入 3.5 mL 无水乙醇，室温下搅拌 5 h，之后加热至 80°C 将乙醇蒸干并将材料置于高温管式炉中， N_2 氛围中 950°C 下保持 30 min，降至室温后用沸水煮 3 次以除去多余的三聚氰胺，得到杂氮石墨烯，记为 N-GE。普通石墨烯(GE)的制备过程与之相同，但不添加氮前驱体三聚氰胺。

分别用浸渍法和沉淀 - 沉积法合成负载型 Pd 基催化剂。浸渍法：取一定量载体(GE 和/或 N-GE)加入 PdCl_2 溶液， 85°C 水浴锅中搅拌蒸干， 105°C 真空烘 12 h，之后于 H_2 氛围中分别在 200°C ， 300°C ， 400°C 下还原 2 h，得到的催化剂分别记为 im-Pd(x)/GE-Y 和 im-Pd(x)/N-GE-Y。沉淀 - 沉积法：取载体加入一定量 PdCl_2 溶液，逐滴加入 1.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液至 pH 10.5，继续搅拌 1 h，过滤、洗涤至中性，烘干、 H_2 还原，得到的催化剂分别记为 dp-Pd(x)/GE-Y 和 dp-Pd(x)/N-GE-Y。

2) 脱氯实验

2,4-二氯酚的液相催化加氢脱氯反应在 250 mL 的四口玻璃瓶中进行，包括一个取样口，一个进气口，一个出气口，一个 pH 值测定口，反应温度通过水浴锅控制在 25°C 。将 50 mg 催化剂分散于 200 mL 一定浓度的 2,4-二氯酚水溶液中，溶液 pH 值预先调到 12.0，剧烈搅拌并通 N_2 (50 mL/min) 30 min，之后将气

流切换为 H_2 (250 mL/min), 开始计时, 并按一定的时间间隔取样, 所有样品都经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 过滤后样品的浓度使用高效液相色谱进行检测, 检测波长为 270 nm, 流动相乙腈:水 = 60:40, 样品在检测前先用 1.0 mol/L 的 HCl 溶液调至中性。

3) 实验小结

采用高温焙烧法合成了杂氮石墨烯, 其含氮量为 11.3%; 分别以普通石墨烯和含氮石墨烯为载体, 使用浸渍法和沉淀-沉积法将金属 Pd 均匀的负载到载体表面。与普通催化剂相比, 含氮催化剂中有较小的 Pd 颗粒和较高的 Pd^{III} 含量, 而沉淀-沉积法催化剂中 Pd 分散度和 Pd^{III} 含量又明显高于浸渍法; 较高的还原温度会引起载体表面金属颗粒的团聚。杂氮催化剂的活性高于不含氮催化剂, 使用沉淀-沉积法可使催化剂的活性得到进一步提高, 而较高的还原温度则会导致催化剂活性降低。

4.2.24. 银、钯、铈催化的氯代和氟代芳香化合物电化学氢化脱卤反应[39]

1) 钯修饰电极的制备

采用化学沉积法, 将基底电极泡沫镍、银网、泡沫铜放入含有 PdCl_2 的黄色溶液中通过化学置换法将制备钯修饰泡沫镍(Pd/Ni), 银网(Pd/Ag), 泡沫铜(Pd/Cu)电极。电极制备过程中, 容器底部有磁子进行磁力搅拌直至 PdCl_2 溶液变为无色。在负载钯之前, 三种基底材料前处理过程如下: 首先在超声条件下于丙酮溶液中进行脱脂清洁处理; 后在稀 H_2SO_4 溶液($80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)中放置 5 分钟以除去材料表面的氧化层; 之后用去离子水彻底清洗。清洗后将基底材料浸入含有 0.1 M HCl 的 50 mL 一定浓度 PdCl_2 溶液中, 于常温常压下进行钯负载, 为确保重现性, 每一个电极制备过程和条件都是在相同的。载钯完成后, 电极保存在无水乙醇中备用。

2) 实验部分[39]

由 Nafion-117 阳离子交换膜分成两室的板框式电解槽进行放大实验。几何尺寸为 $7 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$ 的 Pd/Ni 电极和不锈钢电极分别作为阴极和阳极; 阴极液为氯代吡啶甲酸混合物浓度为 $47 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液(1.25 M); 阳极液为 1.25 M NaOH 溶液。阴极液和阳极液的体积均为 700 mL。所有的 CV 和电解实验都是在 25°C 条件下进行; 在所有电解实验中, 用 1.25 M NaOH 或者 0.75 M H_2SO_4 溶液作阳极液。

3) 小结

随着底物 3,6-D 的浓度从 25 mM 升高到 200 mM, 脱氯效率也相应增大。当 3,6-D 的初始浓度在 200 mM 到 300 mM 之间时, 脱氯效率达到最高。这表明较高的底物浓度有利于 Pd/Ni 电极上 3,6-D 脱氯反应的发生。此外, 电流密度也对脱氯反应有一定程度的影响, 当电流密度为 $208 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, Pd/Ni 电极上 3,6-D 脱氯反应效率最高。

阴极液的 pH 值对中间产物的选择性和 ECH 脱氯体系的反应效率有极为重要的影响。在阴极液 $\text{pH} > 14$ 和 $\text{pH} < 0$ 的情况下, Pd/Ni 电极上 3,6-D 脱氯反应效率最高。当阴极液 $\text{pH} > 14$ 时, 3,6-D 分子上两个氯原子分步脱去; 然而, 当阴极液 $\text{pH} < 0$ 时, 3,6-D 分子上两个氯原子的脱氯反应将在一步完成。这种选择性上强烈的差异很可能是由于 3,6-D 在 Pd/Ni 电极表面吸附状态的变化引起的。

当阴极液中氯代吡啶甲酸混合物质量浓度为 $47 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 总物质量浓度约为 250 mM 时, 氯代吡啶甲酸混合物在优化脱氯体系中生成 PA 的反应产率为 99%, 电流效率为 76.3%, 能耗为 $2.47 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ PA。

5. 结论与展望

1) 结论

废水中氯代有机污染物的降解主要通过氧化还原反应来实现电子的转移, 进而达到脱氯降解的效果。无论是氧化脱氯还是还原脱氯, 其降解过程都受到多方面因素的影响, 实验条件、环境因素等。本文将影响脱氯效率的因素主要归结为催化剂的投加量、pH、温度、反应物的初始浓度等实验因素。其中针

对不同种类的氯代有机物, 选择最佳的反应降解条件提供了选择。

生物降解技术成本低, 但对降解的氯代有机物有选择性, 周期较长; 芬顿催化氧化技术具有操作过程简单, 无需复杂设备且对环境友好等优点, 已经逐渐应用于染料、农药等废水处理过程中, 具有很好的应用前景和推广价值, 但从国内外研究成果来看, 芬顿催化氧化技术尚存在氧化降解氯代有机物的能力提高、污染物矿化速度偏慢、需要紫外光、超声等外辅助、粉末催化剂难回收等缺点。其中双金属催化剂具有较高的催化效率, 但其载体通过传质效应影响金属表面的团簇密度、粒度、形貌和活性位点的分布会影响催化剂的活性的选择性。

2) 展望

根据水源污染现状和污水治理及资源化的目标要求, 废水中氯代有机污染物的去除已经成为水和废水处理领域的一个重要课题。就目前而言, 化学法仍是工业废水处理中最经济有效的途径。但是对氯代有机污染物的处理效果有待强化提高, 需要在以下几个方面继续研究:

目前有关催化剂的研究相当有限, 并且仍主要集中在通过简单复配制备的技术水平。因此, 根据目标污染物的极性和官能团类型等特性, 选择恰当的催化剂, 进行高效多功能催化剂的设计与应用研究, 实现污染物的靶向去除, 并且研究高效多功能催化剂形态功能的构建与作用机理, 是催化剂和催化过程化学研究亟需突破的前沿和难点所在。

废水中的新型污染物(ECs)种类繁多, 这些物质在分子结构和物化性质方面, 如亲疏水性、官能团等, 相差较大, 由于复杂水体中的温度、pH、溶解物质等都会对催化效果造成影响。因此需要研究在复杂水体下的 ECs 结构 - 物性 - 催化可去除性的定量关系。

在催化反应和其他工艺联合用来去除氯代有机物研究上, 关于催化剂的种类、投加量以及投加方式等尚存很多争议。因此, 需要明确在联用时不同工艺之间的协同作用, 从而调控和优化联合处理工艺。

参考文献

- [1] 叶雪平, 邵晓阳, 祝丽萍. 五氯酚对银鲫生理代谢的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 880-884.
- [2] 李培生. 汽提法处理二氯乙烷废水[J]. 化工环保, 1990, 10(6): 338-340, 335.
- [3] 刘振中, 邓慧萍, 詹健. 改性活性炭对 2,4,6-三氯酚的吸附[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, 31(6): 122-127.
- [4] Njoku, V.O., Islam, A., Asif, M., *et al.* (2015) Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid by Mesoporous Activated Carbon Prepared from H₃PO₄-Activated Langsat Empty Fruit Bunch. *Journal of Environmental Management*, **154**, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>
- [5] 余娟, 黎卫亮, 李梦耀, 岳娜, 郭晓鹏. HDX-8 树脂对 2,4-二氯苯酚吸附的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1077-1080.
- [6] Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., *et al.* (2005) Polychlorinated Biphenyls and Their Biodegradation. *Process Biochemistry*, **40**, 1999-2013. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>
- [7] 刘云, 蒋仲安, 王灿. 氯代有机物生物降解研究进展[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 51-55.
- [8] Broholm, K., Christensen, T.H. and Jensen, B.K. (1993) Different Abilities of Eight Mixed Cultures of Methane-Oxidizing Bacteria to Degrade TCE. *Water Research*, **27**, 215-224. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90078-V](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90078-V)
- [9] Pieper, D.H. and Seeger, M. (2008) Bacterial Metabolism of Polychlorinated Biphenyls. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, **15**, 121-138. <https://doi.org/10.1159/000121325>
- [10] 高军, 骆永明, 滕应, 等. 多氯联苯污染土壤的微生物生态效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 228-233.
- [11] 瞿福平, 张晓健, 何苗, 顾夏声. 氯苯驯化活性污泥对同类有机物的好氧降解性比较研究[J]. 环境科学, 1997(4): 22-25+92.
- [12] 唐伟, 李英, 梁璐怡, 等. 多氯联苯污染土壤好氧降解菌群的分离与鉴定[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1571-1576.
- [13] 刘翠英, 樊建凌, 蒋新. 电子供体对土壤中多氯代有机化合物厌氧脱氯作用研究进展[J]. 土壤通报, 2014, 45(4): 1020-1024.

- [14] 沈东升, 徐向阳, 冯孝善. 厌氧颗粒污泥对五氯苯酚的吸附、解吸和生物降解研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 20-23+93-94.
- [15] 金秩杰. Fenton 试剂和高铁酸钾法治理地下水中氯代烃的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [16] 梅皓天. 氯化碳负载纳米零价铁对挥发性有机污染物的降解机理和应用研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [17] 马溢阳. 改性石墨烯负载零价铁去除水体中两种典型氯代有机物的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [18] 卢珏名. 原子层沉积技术制备 Pd-TiO₂NTs/Ti (ALD)电极催化加氢降解氯代污染物的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2019.
- [19] 龚金星, 徐颖华, 马淳安, 等. 锌/银二元金属体系中五氯吡啶的电催化还原脱氯[J]. 化工学报, 2008(S1): 55-59.
- [20] 刘文娟. 纳米 Ni-Fe 双金属对二氯乙烯的催化脱氯研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [21] Schrick, B., Blough, J.L., Jones, A.A.D., *et al.* (2002) Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel Iron Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **14**, 5140-5147. <https://doi.org/10.1021/cm020737i>
- [22] 赵艺, 赵保卫, 许生辉. Ni-Fe 双金属对氯代苯酚催化还原脱氯的试验[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(4): 39-42.
- [23] 潘煜, 孙力平, 张婷婷, 等. CMC 改性的纳米 Fe/Cu 双金属去除 2,4-二氯苯酚的研究简[J]. 环境科学学报, 2019, 39(4): 1174-1182.
- [24] 黄园英, 刘菲汤, 鸣泉. 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.
- [25] 陶宏林. Cu/Fe 双金属去除四氯化碳的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(17): 10377-10379.
- [26] 龚璇. 纳米 Fe/Ni 的负载和改性及其去除重金属和氯代有机物性能与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [27] 周红艺, 梁思, 曾思思, 等. Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4311-4318.
- [28] 武雯, 于嘉文, 刘苏静, 等. Pd-Fe/C 催化氯酚还原脱氯 - 氧化联合降解[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2522-2531.
- [29] 徐江. 稳定化纳米级钯铁体系对水中 2,4-二氯苯酚的催化还原脱氯研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [30] 王陆涛. 纳米 Cu/Fe 双金属对三氯乙烯的催化脱氯研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [31] 刘光明. 纳米级 Co/Fe 双金属催化剂对废水脱氯的研究[J]. 当代化工, 2012, 41(1): 21-22, 25.
- [32] 周红艺, 陈勇, 梁思, 等. EDTA 优化纳米 Pd/Fe 对 2,4-D 的催化脱氯研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 671-679.
- [33] 马宣宣. Pd/C 和 Raney Ni 催化有机卤代物的液相高效加氢脱卤研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [34] 张良长, 戴友芝, 田凯勋, 等. 超声波/零价铁联合降解 1,2,4-三氯苯特性研究[J]. 水处理技术, 2008, 34(11): 39-43.
- [35] 陈箫. 负载型纳米 Ni/Fe 双金属对水中四氯化碳的催化还原脱氯研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [36] 孙琛. 纳米氯化钛掺杂钯/泡沫镍电极对 2,4-二氯苯氧乙酸的电化学催化还原脱氯研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [37] 吴婷. 钯基催化剂甲酸氢转移体系对有机氯化物的脱氯研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [38] 李燕妮, 陈泉源, 周娟, 等. 石墨烯杂氮载 Pd 催化剂对 2,4-二氯酚的液相催化加氢脱氯[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 577-583.
- [39] 马红星. 银, 钯, 铈催化的氯代和氟代芳香化合物电化学氢化脱卤反应[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.