

金属及其氧化物催化降解多氯联苯的研究进展*

黄林艳¹ 张丽霞^{1,2} 孙丽芳³ 刘烨焯^{1,2} 苏贵金^{1**}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085;

2. 北京科技大学, 北京, 100083; 3. 国家知识产权局专利复审委员会, 北京, 100088)

摘 要 催化降解因其高的反应速率和降解彻底性,在氯代有机物的削减中得到广泛应用. 目前研究较多的催化剂为零价态和氧化态的碱金属和碱土金属、过渡金属及贵金属,包括单金属和双金属两种. 这类催化剂表面活性位点多样,在氯代有机物的降解中显示出优异的活性. 多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, 简称 PCBs)是一类有毒难降解的持久性有机污染物. 本文阐述了不同价态的单金属和双金属催化剂催化降解 PCBs 的反应机理,并介绍了影响反应速率和产物选择性的因素. 并对金属及其氧化物催化降解 PCBs 的应用现状做了评述,对该技术的发展进行展望.

关键词 多氯联苯,催化降解,单金属,双金属,金属氧化物,复合金属氧化物.

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, 简称 PCBs)为 1881 年首次由德国 H. 施米特和 G. 舒尔茨在实验室合成,因其物理化学性质稳定,曾在工业中广泛应用. 然而,PCBs 对脂肪具有很强的亲合性,进入生物体后,易在脂肪层和脏器堆积而几乎不被排除和转化,从而会通过食物链的生物积累作用最终对人体造成危害. 近来,很多国家对 PCBs 的使用进行了严格控制,甚至完全禁止使用. 1974 年后,我国陆续颁布了停止生产、进口和使用 PCBs 的法规,但由于各种原因造成的 PCBs 泄漏,污染周围环境,造成了严重危害^[1]. 由于高危害性和难降解性,PCBs 在国际上已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》规定在 12 种优先控制的持久性污染物之列. 因此对 PCBs 的降解研究变得非常有意义.

目前在 PCBs 的消减方法中除应用最广泛的高温焚烧法外^[2],还有碱金属还原法^[3]、碱催化降解^[4]、催化加氢脱氯法^[5,6]、光化学脱氯^[7]、超临界水氧化和亚临界水氧化^[8]、 γ 射线辐照降解^[9]、机械化学修复^[10]、生物降解^[11]、超声波降解^[12]、电化学还原^[13]、基于 Fenton 反应的降解方法^[14]等. 然而,各法都有其优缺点,如高温焚烧需要较多的能量(温度需达 1200 °C^[15])、且会产生毒性甚至更强的副产物(如焚烧温度控制不好就有可能产生二噁英),其它方法会涉及高温、高压、辐照、大量催化剂或特殊设备使用,较低的试剂反应活性或选择性,从而影响在脱氯中的应用. 近几年发展起来的以金属及金属氧化物为催化剂降解 PCBs 的方法因其低成本、高脱氯率、产物低毒或无毒等优点而得到广泛的关注和研究.

本文将对金属及金属氧化物降解 PCBs 的研究现状进行概述,并对今后的研究方向提出建议.

1 单金属催化降解 PCBs

早在上世纪 80 年代,就有报道零价金属铁在除去水中氯代有机物中的应用^[16],由于金属降解的高效性,这方面的研究越来越多. 用于降解 PCBs 的单金属主要有 Na、K 等碱金属, Mg、Ca 等碱土金属, Fe、Co、V、W 等过渡金属,以及 Pd、Rh 等贵金属. 这些金属或为纯金属粉,或负载到 Al₂O₃、活性炭、硅石等材料上以提高材料表面活性位点数,还可以防止催化剂烧结,并有利于催化剂与反应物接触,从而提高催化降解效率. 催化剂制备根据材料粒度不同而有所差异,如微米级的经球磨处理而得,纳米级的可经相应的氢氧化物等前体高温煅烧,再经氢气等还原剂还原而得,而负载型催化剂大多采用浸渍法制备而成. 近年来,许多研究者探讨了不同负载型或不同反应条件与介质下,单金属降解 PCBs 的催化活性和机理.

2011 年 10 月 17 日收稿.

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN407);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB421606);国家自然科学基金项目(20807049,51078346,21177141)资助.

** 通讯联系人, Tel:010-62849356; E-mail: gjsu@rcees.ac.cn

1.1 催化反应机理

已有的实验研究表明,单金属降解 PCBs,主要是通过逐步加氢脱氯,降解产物主要为低氯联苯、联苯. Noma 等^[5]研究了粒径小于 10 μm 的分散型金属钠降解 PCB209 的途径,如图 1 所示. 由降解途径知,虽然反应的选择性对于氯所取代的位置不是很敏感,但总的脱氯活性与取代位的关系为:对位 > 间位 > 邻位,这可能是由于空间位阻的原因. 有学者假设^[6],位于邻位上的氯最难降解的原因是苯基的非共面位置阻止了碳原子的自由旋转,导致邻位上的氯电子云附在对立的苯环上,有效阻止了降解脱氯. 在 Noma 等^[5]的研究中还发现反应动力学常数随氯原子总数增加而增大.

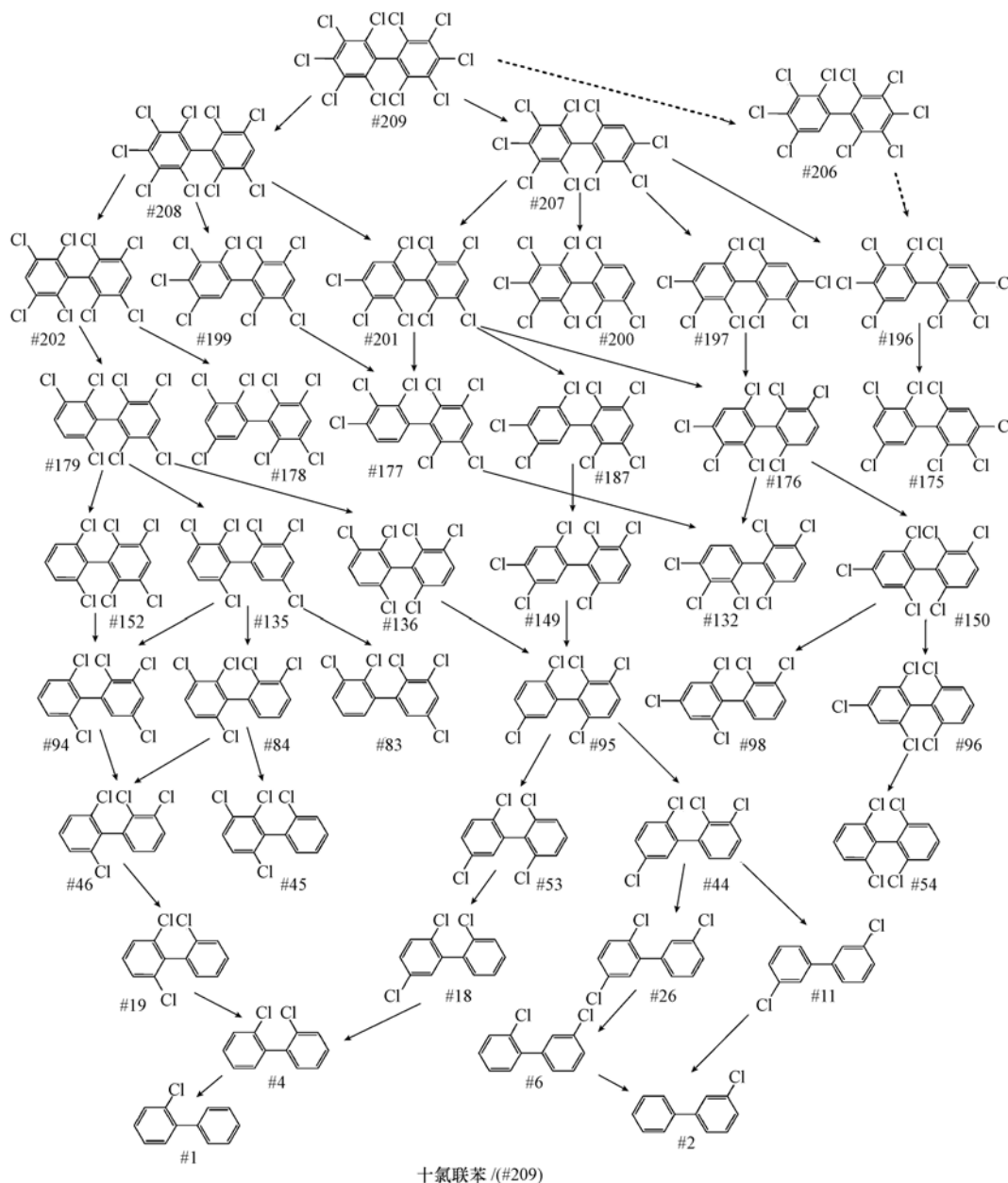
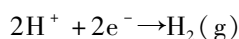
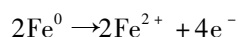


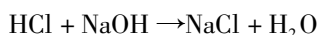
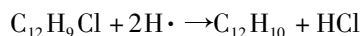
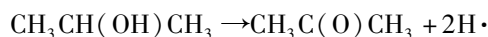
图 1 PCB209 的主要降解途径^[5]

Fig. 1 Major dechlorination pathways of PCB209^[5]

Wang 和 Zhang^[17]研究了零价 Fe 在有 H_2O 存在的情况下降解 PCBs 的机理,涉及主要反应如下:



在该反应中, H_2O 作为供氢体, Fe^0 作为还原剂和加氢过程的催化剂. 何娜等^[18]总结了金属铁降解 PCBs 时存在的 3 个可能的还原脱氯途径: 金属直接反应, 将零价铁表面的电子转移到 PCBs 使之脱氯; 铁腐蚀的直接产物 Fe^{2+} 具有还原能力, 它可使得一部分 PCBs 脱氯; 铁反应产生的氢气可使 PCBs 还原. 其中第二个途径可能进行得较慢, 且第三个途径为厌氧条件下, 水作为电子受体时发生. 除了用 H_2O 作为供氢体外, 大多数研究用醇类作为加氢过程中氢的来源. 以贵金属催化剂为例^[19], 当以丙醇为反应介质时, 其 PCBs 加氢脱氯机理为:



对于催化剂催化的产氢和加氢反应, 碱的加入能中和反应中产生的氯化氢, 因而能提高反应速率常数. 还曾有报道碱基化合物不仅起着中和卤化氢的作用, 还在一定程度上有利于有机卤化物的催化脱卤. 其它供氢体如氢气、胺类^[20]等, 其对 PCBs 的降解机理类似.

1.2 降解活性的影响因素

在单金属降解 PCBs 的过程中, 金属的粒径、供氢体、不同金属活性及负载体一直倍受关注, 因为这些因素会在很大程度上影响降解效率.

PCBs 的降解效率随着金属粒径的减小而显著增加, 其中纳米级活性最高, 因为纳米级金属具有高的比表面积和大量的表面缺陷造成的活性位点. 相同浓度铁屑与纳米级铁在相同反应时间内降解同一浓度 PCBs, 纳米级铁对 PCBs 的降解效率远大于铁屑对 PCBs 的降解效率^[17]. Varanasi 等^[21]研究了纳米级金属铁降解土壤中的 PCBs, 反应在空气中进行, 300 °C 时降解效率达 95% 以上. 而又有研究表明, 当物质粒径均为纳米级时, 颗粒粒径小的催化剂反而因易被反应中产生的 HCl 中毒, 而活性比颗粒粒径大的小^[22].

PCBs 的加氢脱氯过程受氢来源影响很大, 不同的供氢体将影响降解效率. 最近研究关注的是将水和醇类作为供氢体, 而分子氢由于在温和条件下需要较高的压力而较少应用. Ukisu 等^[19,23]研究了不同醇为溶剂时的氯苯和 PCBs 的转化率. 实验结果表明, 当用 1-丙醇和乙醇为溶剂时, 氯苯的转化率和苯产率很低, 而用 2-丁醇, 尤其是 2-丙醇为溶剂时, 氯苯降解效率很高, 并且以 2-丙醇为溶剂时, PCBs 的降解效率达 99% 以上. 这种醇类的差异对降解效率的影响是因为伯醇上烷基的弱的斥电子诱导效应, 使得伯醇上的 α -H 活性低而不易脱去, 相比较仲醇上烷基的斥电子诱导效应更强, α -H 更易参与反应. 理论上, 仲醇是最好的醇类供氢体. 而同为仲醇的 2-丙醇和 2-丁醇, 2-丙醇为溶剂时却获得较高降解效率, 这可能是因为甲基较乙基的斥电子诱导效应更强. 若用水作为供氢体时, 则需加入一定量的有机溶剂, 以增加氯苯等有机物的溶解度.

金属催化剂通过负载在载体上, 可以提高比表面积和增加表面活性位点, 以提高催化活性. 对于贵金属而言, 还可减少用量, 从而减少成本. 常用的金属催化剂载体为活性炭、 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 等^[19,24].

各类金属中, 过渡金属由于具有空的 d 电子轨道, 其活性较高. 贵金属由于具有高的产氢和储氢能力, 从而表现出很高的催化活性, 但由于成本高, 未广泛单独应用, 大多负载在载体上形成负载型催化剂. 同类金属间的催化活性和选择性也不同, 如 Mg 比 Fe 具有更高的还原电位, 在还原催化中表现出更好的活性. Ukisu 等^[19]研究了贵金属在低温下降解 PCBs 的活性和选择性, 结果显示, 各贵金属的催化活性大小关系为: $\text{Rh/C} > \text{Pd/C} > \text{Ru/C} > \text{Pt/C}$, 降解效率均达 99% 以上. 对产物联苯的选择性为 Pd/C 达到 100%, Rh/C 达到 86%, 即 Pd/C 活性虽稍低但选择性好. 若以氢转移为评价指标, 贵金属的活性顺序为: $\text{Rh/C} > \text{Pd/C} > \text{Pt/C} > \text{Ru/C}$ ^[23]. 可知贵金属中 Rh 和 Pd 的活性较高, 而 Ru 和 Pt 的活性相对较低, 且因反应条件等不同, 两者活性大小有所差异.

对于在液相中发生的金属催化降解 PCBs 的反应, 为了提高无机和有机反应物的溶解度, 使用水相和异辛烷等有机溶剂组成的混合液为反应溶剂. 这时两相之间存在界面, 不利于反应物转移到催化剂表面, 应该添加一种相转移催化剂, 以促进物质在两相中的转移, 实验常用铵盐作为相转移催化剂. Sajiki 等^[25]研究了甲醇中 Pd/C- Et_3N 催化体系降解 PCBs 的脱氯产物. 在含三乙胺的反应体系中, 反应在 1 h 后只有联苯产生, 而没有三乙胺的催化体系, 脱氯产物很少. 可见 Pd/C 的催化性在有 Et_3N 的情况下极

大地且有选择性地提高了. Kume^[26]等人的研究也表明三乙胺有利于液相中金属对 PCBs 的催化降解.

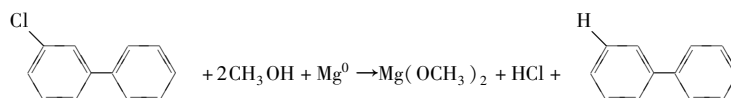
2 双金属催化降解 PCBs

由于单金属降解活性的局限(如还原脱氯过程中表面逐渐形成的金属氢氧化物或碳酸盐钝化层会降低金属反应活性^[27]),双金属催化剂利用不同金属在 PCBs 降解中的作用不同,在催化降解中具有较大优势,因此其应用也受到了越来越多的关注和研究. 目前研究较多的为贵金属负载在过渡金属表面所组成的双金属催化剂,如 Pd 负载在 Fe、Mg 等金属上.

2.1 催化反应机理

由于目前研究的大多为过渡金属与贵金属组成的双金属催化剂,其机理为利用过渡金属的还原产氢能力与贵金属吸氢和催化加氢能力,使 PCBs 得以脱氯降解. He 等^[28]研究推测 Pd/Fe 双金属催化 PCB101 脱氯机理为:PCB101 吸附在 Pd 表面,形成 Pd—Cl 键,在 Pd 表面上形成的氢原子和 Fe 释放的电子转移到氯原子上,使得 PCB101 得以脱氯降解为 PCB17. 实验表明高的 Pd 载量及在弱酸性条件下有利于降解 PCBs.

当反应体系中的溶剂不同时,双金属降解 PCBs 的机理会有所差异. 由于 Mg(2.372 V)的电极电势比 Fe(0.44 V)高,实验中常将 Pd 负载在 Mg 上组成双金属催化体系. DeVor 等^[29]研究了 Pd/Mg 在甲醇中降解一氯联苯的机理. 反应的化学总方程式如下所示:



其中 Mg 作为产氢还原剂,产氢的同时还产生和储存类氢化物的物质,而 Pd 能在有氢气存在下,产生氢原子和氢化物,并作为加氢的催化剂,使得一氯联苯在甲醇中加氢脱氯. 该研究组根据反应产物及物质的亲电亲核特性,提出 3 种反应途径,如图 2 所示. 这 3 种途径都为加氢脱氯过程,只是涉及氢的种类不同,分别为氢、类氢化物自由基及氢化物. Agarwal 等^[30]研究了水相中 Pd/Mg 双金属催化剂降解 PCBs 的机理,机理图如图 3 所示. Pd 和 Mg 组成微电池,作为阳极的 Mg 失电子为微区内电流侵蚀过程. 水在 Pd 的催化下得电子产生氢气同时吸附在 Pd 上. 这种活化的氢攻击 PCBs 上的氯并取而代之,从而使 PCBs 发生加氢脱氯降解. 在这一反应体系中,作为微电池阴极的 Pd,能够加速微区内电流侵蚀过程.

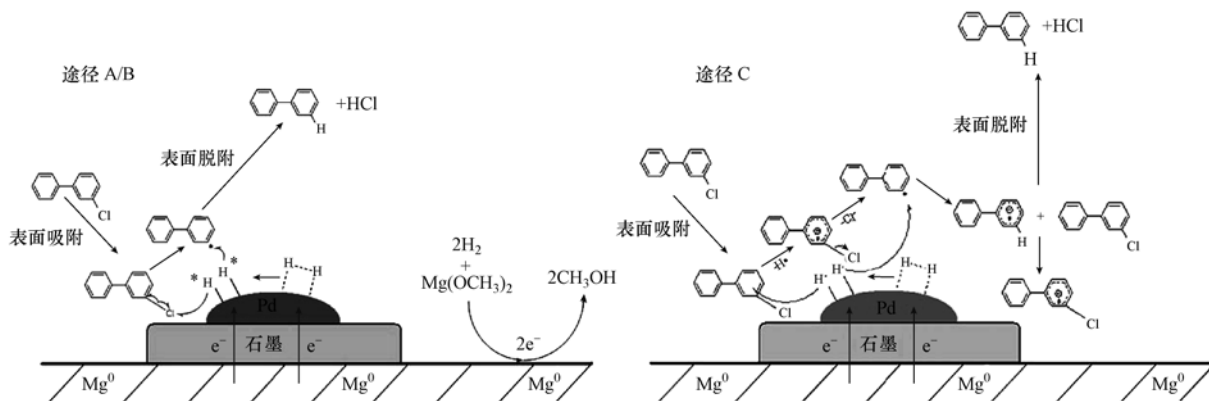


图 2 甲醇中 Pd/Mg 降解一氯联苯可能存在的 3 种降解机理^[29]

Fig. 2 Proposed three mechanisms for the dechlorination of PCBs by Mg/Pd in methanol^[29]

2.2 降解活性的影响因素

对于双金属催化剂,目前研究较多的是在不同的反应介质中 PCBs 降解效率和产物选择性. DeVor 等^[31]研究了 Pd/Mg 在不同反应介质中降解一氯联苯的产物和反应速率常数. 结果显示,在以水和甲醇的混合溶剂为介质的反应中,联苯环上不同取代位的氯的脱除反应速率常数为:对位 > 间位 > 邻位,且产物联苯能够进一步降解. 而在纯甲醇为溶剂时,联苯环上不同取代位氯的脱除反应速率常数为:邻位 > 对位 > 间位,且产物联苯不能进一步被 Pd/Mg 降解. 大多情况下,由于苯基的空间位阻效应,使得邻位取代的氯比间位和对位取代的氯更难脱去. PCBs 的选择性脱氯除了与位阻有关外,还受电子效

应(诱导效应或共振效应)影响^[32,33]. Mitoma 等^[34]的研究表明 Ca + Rh/C 催化降解 PCBs 时,表现出很好的协同效应,降解效率达 98% 以上. 甲醇的产氢能力比乙醇强,因而更适合作反应溶剂. 该研究组后期又研究了在反应溶剂中添加甲苯时,能够显著地减少反应时间、提高脱氯效率,降解效率达 99.95%,认为甲苯的添加有助于大量小颗粒金属催化剂的形成及其稳定^[35]. Grittini 等^[36]的研究也发现反应溶剂对 PCBs 降解效率的影响,0.05% W/W Pd/Fe 双金属体系能够在体积比为 1:3:1 的甲醇/水/丙酮混合液中使 PCBs 完全脱氯,而甲醇的比例增大时将会降低反应速率. 可见双金属催化体系催化降解 PCBs 的产氢速率受反应溶剂的影响很大,选择合适的溶剂将大大提高反应速率和 PCBs 降解率.

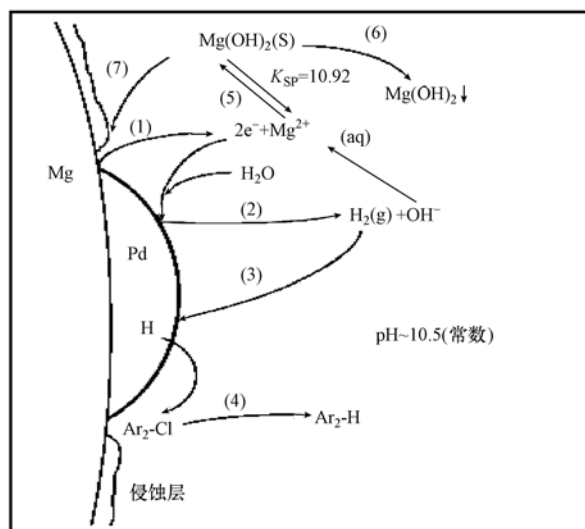


图 3 Pd/Mg 双金属体系对 PCBs 的降解机理^[30]

Fig. 3 Proposed scheme for enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs^[30]

双金属催化剂中作为基质的不同金属与贵金属形成双金属时催化活性和稳定性不同. Yang 等^[37]研究了 Mg、Al、Mn、Zn、Fe、Sn 及 Cu 与 Pd 形成的双金属降解 2-PCB 的活性等. 结果表明, Pd/Mg 的活性最高,而 Pd/Al 最稳定,且具有相对较高的活性. 反应速率大小顺序为: Pd/Zn < Pd/Mn < Pd/Mg, 这与它们的标准电极势顺序一致. 同时,反应溶液的 pH 对降解效率有很大影响,其中 Pd/Al 在低 pH 条件下,其活性和稳定性都显著提高,这是由于 pH 能控制 Al 腐蚀与氧化铝之间形成的竞争. 该研究还表明, Pd 负载量增加会导致 Pd 微晶的长大和聚集,从而降低了表面 Pd 的浓度,使催化剂活性降低. 其他研究者^[38]也得出低 pH 条件有利于双金属催化剂降解对氯联苯,这是由于低 pH 有利于产氢过程的进行.

3 金属氧化物及复合金属氧化物催化降解 PCBs

金属氧化物由于其具有晶格氧,其降解 PCBs 主要为催化氧化过程,降解能进行得比较完全,产物为 H₂O、CO_x、HCl 及少量的低氯联苯等. 目前用于 PCBs 降解的金属氧化物主要为过渡金属和碱土金属的氧化物,包括 MgO、CaO、Fe_xO_y、VO_x、WO_x等,复合金属氧化物则为以上两种金属氧化物复合而成. 这些金属氧化物作为催化剂时可以单独使用,也可负载在 TiO₂等载体上. 然而目前关于金属氧化物降解 PCBs 的机理研究很少,有待学者们进一步研究.

3.1 降解活性的影响因素

影响金属氧化物活性的因素主要有金属种类、反应条件等. Subbanna 等^[39]研究了在 α-Al₂O₃上负载 4% Cr₂O₃、10% CuCr₂O₄、6% Co₃O₄及 10% CuO 在干燥空气气氛下降解 200—1000 μg·mL⁻¹的 Aroclor 1254 的活性大小和选择性. 研究表明, PCBs 降解效率与金属氧化物种类及负载量有关. 在 600 °C 下反应约 9.4 s,对 PCB 降解效率最高的是 10% CuO (97.3%),最低的是 4% Cr₂O₃ (69.3%), 6% Co₃O₄和 10% CuCr₂O₄的活性处于中间. 该研究组还从 CO 和 CO₂的生成速率、降解高氯代与低氯代 PCBs 的能力比两方面考察各金属氧化物的选择性,其中 CuCr₂O₄对 CO 和 CO₂的选择性最好,而 Cr₂O₃最差,而另一方面, CuO 对 PCBs 的选择性最好 (>99%). 与 Subbanna 等研究结果存在差异的是, Krishnamoorthy

等^[40]的研究发现,以 TiO_2 和 Al_2O_3 为载体, V_2O_5 、 Cr_2O_3 比 MoO_3 、 Fe_2O_3 及 Co_3O_4 活性高. 由此可见,金属氧化物对 PCBs 的降解活性受很多因素影响. 不同的材料制备方法、催化剂负载量及分散情况、反应体系等会对催化剂的活性位点数、比表面积、反应物的吸附和产物的脱附难易程度等造成一定影响,从而影响催化剂活性.

Tanaka 等人^[41]研究了机械球磨条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 和 La_2O_3 降解一氯联苯的活性及产物. 研究表明反应经加氢脱氯和亲核取代完成,降解效率均达 98% 以上,其中 La_2O_3 达 100%, 且产物中没有联苯、联苯酚等有机物产生. 该研究还发现,球磨诱导金属氧化物上的 O^{2-} 的电荷转移,对 C—Cl 键的断开起着重要的作用. 此外,若在球磨中加入 SiO_2 , 因其可以防止一氯联苯的聚集并促进一氯联苯与 CaO 的接触,显著提高了 CaO 对一氯联苯的降解效率^[10].

Weber 等^[42]研究了负载在 TiO_2 上的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 双金属氧化物在含氧的气氛下降解 PCBs 的催化氧化活性. 研究表明,在低于 200 °C 的反应温度下,在反应初始有多氯代二苯并呋喃 (PCDF) 产生,氧化不彻底. 低温降解下,氧迁移是反应开始的主要步骤,而这种氧的迁移是发生在与氢原子而非氯原子连接的碳上,因而可推测这是一种亲电子的氧迁移过程. 当反应在 300 °C 较高温下进行,氧化降解能够很彻底,除了 CO_2 、 H_2O 、 HCl 外,没有其它副产物.

4 结语与展望

综上所述,金属及其氧化物催化剂能够在低温或较低温度下对 PCBs 达到较高的降解效率. 其中,零价金属催化剂通过催化还原使 PCBs 发生逐步加氢脱氯,产物一般为低氯联苯或联苯,而金属氧化物作为催化剂能在一定条件下将 PCBs 完全矿化为 CO_2 、 H_2O 、 HCl , 实现彻底降解. 含有贵金属的双金属催化剂利用不同金属在催化中各自的作用,反应速度快,降解效率也较高,但是贵金属价格昂贵,催化剂的制备成本较高. 过渡金属和碱土金属的氧化物组成的复合金属氧化物催化剂,由于具有晶格氧,对 PCBs 的转化率较高,并能实现 PCBs 很大程度的矿化. 同时,该类催化剂成本较低,具有广阔的应用前景.

现有研究表明,PCBs 降解效率随催化剂粒径减小而增加,但纳米级催化剂存在聚集问题,各种催化剂的最佳活性粒径有待探索. 同时文献中对于双金属催化降解 PCBs 的机理仍没有统一的观点,主要争议在于 Pd—Cl 与 Pd—H 键的形成与否. 金属氧化物对降解氯代有机物表现出很高的活性,且有些氧化物具有储氧功能,如二氧化铈,将这些金属氧化物与其它金属氧化物组成复合催化剂,将会在 PCBs 的催化降解方面表现优异的活性. 然而目前金属氧化物用于降解 PCBs 的研究不多,尤其是降解机理方面,没有提出明确的降解过程机制. 另外,负载型催化剂需寻求经济负载量与最佳活性负载量间的平衡,以及金属和金属氧化物催化降解与其它降解方法的结合使用也需要进一步探索.

参 考 文 献

- [1] 陈颖敏,李静,张学谦. 镍/铁双金属体系对多氯联苯的催化脱氯降解[J]. 华北电力大学学报, 2008, 35(4): 62-65
- [2] Lee C, Huffman G L. Innovative thermal destruction technologies[J]. Environmental Progress, 1989, 8(3): 190-199
- [3] Miyoshi K, Nishio T, Yasuhara A, et al. Dechlorination of hexachlorobiphenyl by using potassium-sodium alloy[J]. Chemosphere, 2000, 41(6): 819-824
- [4] Liu X, Zhao W. Microwave-assisted base-catalyzed decomposition process for the degradation of polychlorinated biphenyl [II]. 2010 International Conference on Electrical and Control Engineering[C]. 2010: 4713-4716
- [5] Noma Y, Mitsuhashi Y, Matsuyama K, et al. Pathways and products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method[J]. Chemosphere, 2007, 68(5): 871-879
- [6] Hwa K, Lang Q, Wai C M. Relative resistance of positional isomers of polychlorinated biphenyls toward reductive dechlorination by zerovalent iron in subcritical water[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2792-2798
- [7] Hutzinger O, Safe S, Zitko V. Photochemical degradation of chloro-biphenyls (PCBs)[J]. Environmental Health Perspectives, 1972, 1: 15-20
- [8] Weber R, Yoshida S, Miwa K. PCB destruction in subcritical and supercritical water evaluation of PCDF formation and initial steps of degradation mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(8): 1839-1844
- [9] Singh R, Khandal R, Singh G. Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils[J]. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 2007, 11(4): 143-146
- [10] Zhang Q, Saito F, Ikoma T, et al. Effects of quartz addition on the mechanochemical dechlorination of chlorobiphenyl by using CaO [J].

- Environmental Science & Technology, 2001, 35(24): 4933-4935
- [11] Singer A, Gilbert E, Luepromchai E, et al. Bioremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil using carvone and surfactant-grown bacteria[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, 54(6): 838-843
- [12] Collings A, Gwan P, Pintos A P S. Soil remediation using high-power ultrasonics[J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(7): 1565-1574
- [13] Muthukrishnan A, Sangaranarayanan M, Boyarskiy V, et al. Regioselective electrochemical reduction of 2,4-dichlorobiphenyl-Distinct standard reduction potentials for carbon-chlorine bonds using convolution potential sweep voltammetry[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 490(4-6): 148-153
- [14] Quiroga J, Rianza A, Manzano M. Chemical degradation of PCB in the contaminated soils slurry: Direct Fenton oxidation and desorption combined with the photo-Fenton process[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2009, 44(11): 1120-1126
- [15] Hu Z, Saman W R G, Navarro R R, et al. Removal of PCDD/Fs and PCBs from sediment by oxygen free pyrolysis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(5): 989-994
- [16] 段志婕, 吴德礼, 马鲁铭. 零价金属还原技术处理氯代有机物的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(6): 79-83
- [17] Wang C B, Zhang W. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(7): 2154-2156
- [18] 何娜, 李培军, 范淑秀, 等. 零价金属降解多氯联苯 (PCBs)[J]. 生态学杂志, 2007, 26(5): 749-753
- [19] Ukisu Y, Iimura S, Uchida R. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions[J]. Chemosphere, 1996, 33(8): 1523-1530
- [20] 赵毅. 多氯联苯催化转移氢化脱氯的研究[J]. 环境化学, 1994, 13(4): 328-331
- [21] Varanasi P, Fullana A, Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles[J]. Chemosphere, 2007, 66(6): 1031-1038
- [22] Choi H M, Veriansyah B, Kim J, et al. Recycling of transformer oil contaminated by polychlorinated biphenyls (PCBs) using catalytic hydrodechlorination[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2009, 44(5): 494-501
- [23] Ukisu Y, Miyadera T. Hydrogen-transfer hydrodehalogenation of aromatic halides with alcohols in the presence of noble metal catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, 125(2-3): 135-142
- [24] Bond G C, Tahir S F. Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity[J]. Applied Catalysis, 1991, 71(1): 1-31
- [25] Sajiki H, Kume A, Hattori K, et al. Complete and truly catalytic degradation method of PCBs using Pd/C-Et₃N system under ambient pressure and temperature[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(40): 7251-7254
- [26] Kume A, Monguchi Y, Hattori K, et al. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 81(3-4): 274-282
- [27] Nyer E K, Vance D B. Nano scale iron for dehalogenation[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 2001, 21(2): 41-46
- [28] He N, Li P, Zhou Y, et al. Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coated iron and an aerobic bacterium (H1)[J]. Chemosphere, 2009, 76(11): 1491-1497
- [29] DeVor R, Carvalho-Knighton K, Aitken B, et al. Mechanism of the degradation of individual PCB congeners using mechanically alloyed Mg/Pd in methanol[J]. Chemosphere, 2009, 76(6): 761-766
- [30] Agarwal S, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs[J]. Environmental science & technology, 2007, 41(10): 3722-3727
- [31] DeVor R, Carvalho-Knighton K, Aitken B, et al. Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems[J]. Chemosphere, 2008, 73(6): 896-900
- [32] LaPierre R B, Gucci L, Kranich W L, et al. Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyl[J]. Journal of Catalysis, 1978, 52(2): 230-238
- [33] Murena F, Schioppa E. Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs)[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27(4): 257-267
- [34] Mitoma Y, Tasaka N, Takase M, et al. Calcium-promoted catalytic degradation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs under a mild wet process[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(6): 1849-1854
- [35] Mitoma Y, Egashira N, Simion C. Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system[J]. Chemosphere, 2009, 74(7): 968-973
- [36] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, et al. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(11): 2898-2900
- [37] Yang B, Deng S, Yu G, et al. Bimetallic Pd/Al particles for highly efficient hydrodechlorination of 2-chlorobiphenyl in acidic aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189: 76-83
- [38] 陈少瑾, 梁贺升. 纳米 Co/Fe 脱氯 3,3',4,4'-四氯联苯 (BZ# 77)[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 770-774

- [39] Subbanna P, Greene H, Desai F. Catalytic oxidation of polychlorinated biphenyls in a monolithic reactor system[J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22(5): 557-561
- [40] Krishnamoorthy S, Rivas J A, Amiridis M D. Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over supported transition metal oxides[J]. Journal of Catalysis, 2000, 193(2): 264-272
- [41] Tanaka Y, Zhang Q, Saito F, et al. Dependence of mechanochemically induced decomposition of mono-chlorobiphenyl on the occurrence of radicals[J]. Chemosphere, 2005, 60(7): 939-943
- [42] Weber R, Sakurai T. Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-Based V₂O₅/WO₃ catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of oxidative destruction of chlorinated aromatics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(2): 113-127

Research progress on catalytic degradation of polychlorinated biphenyls by metals and metal oxides

HUANG Linyan¹ ZHANG Lixia^{1,2} SUN Lifang³ LIU Yexuan^{1,2} SU Guijin^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. University of Science & Technology Beijing, Beijing, 100083, China; 3. The Patent Reexamination Board of the State Intellectual Property Office of the P. R. China, Beijing, 100088, China)

ABSTRACT

Catalytic destruction is a widely used method in the degradation of chlorinated organic materials because of its high reaction rate and ability to achieve complete degradation. Monometals and bimetals of alkali metals, alkaline earth metals, transition metals, and noble metals, are currently used as catalysts, in their zerovalent and/or other oxidation states. Since these catalysts have a variety of surface active sites, they show good activities in the degradation of chlorinated organic materials. This paper reviews a wide range of catalytic decompositions of polychlorinated biphenyls (PCBs) by monometals and bimetals in different valence states, and the decomposition reaction mechanisms. The effects of reaction conditions on degradation efficiency and product selectivity are discussed. Furthermore, the applications of metal and metal oxide catalysts in PCB destruction are evaluated, and future developments of this technique are proposed.

Keywords: polychlorinated biphenyls, catalytic decomposition, mono-metals, bimetals, metal oxides, multiple metal oxides.