

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015070903

赵彦辉, 芦会杰, 徐文, 等. Fe_2O_3 微纳米材料对八氯萘的热催化降解及其机制研究[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2204-2212
ZHAO Yanhui, LU Huijie, XU Wen, et al. Catalytic thermal degradation of octachloronaphthalene over Fe_2O_3 micro/nanomaterial and its explored mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2204-2212

Fe_2O_3 微纳米材料对八氯萘的热催化降解及其机制研究*

赵彦辉^{1,2} 芦会杰² 徐文^{1**} 黄林艳² 李倩倩²
李宾克² 黄鑫辰² 苏贵金²

(1. 海南大学, 环境与植物保护学院, 海口, 570100;
2. 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)

摘 要 本文研究了制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微/纳米材料对八氯萘(octachloronaphthalene, CN-75) 的催化降解活性及降解机制. 在 300 °C 下动力学研究发现, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 降解 CN-75 的反应行为呈现准一级动力学反应特征, 反应速率常数为 0.075 min^{-1} . 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化下 CN-75 能够发生逐级加氢脱氯反应, 生成一系列的七氯至二氯萘产物, 且初始加氢脱氯优先发生在 α 位. 此外, CN-75 还能发生氧化开环反应生成甲酸、乙酸等中间产物. 根据检测到的降解产物推测 CN-75 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的降解反应历程为: $\text{CN-75} \rightarrow \text{CN-73} \rightarrow \text{CN-66/67} \rightarrow \text{CN-54、CN-52、CN-51、CN-50} \rightarrow \cdots \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$.
关键词 CN-75, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , 逐级加氢脱氯.

Catalytic thermal degradation of octachloronaphthalene over Fe_2O_3 micro/nanomaterial and its explored mechanism

ZHAO Yanhui^{1,2} LU Huijie² XU Wen^{1**} HUANG Linyan² LI Qianqian²
LI Binke² HUANG Xinchun² SU Guijin²

(1. Hainan University, Haikou, 570100, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Degradation of octachloronaphthalene (CN-75) was performed over as-prepared $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ micro/nano materials. The degradation process conforms to the first order reaction kinetics with $k_{\text{obs}} = 0.075\text{ min}^{-1}$ at 300 °C. The identification of heptachloronaphthalene to dichloronaphthalene as the products indicates the occurrence of successive hydrodechlorination reactions during the degradation of CN-75 over the prepared $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The Cl atom at α -position was removed preferentially the β -position. Furthermore, the oxidative products, such as formic and acetic acids, were identified simultaneously, suggesting that CN-75 can be ring-cracked into small organic molecules. According to the identified products, the pathway for the degradation of CN-75 over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was speculated as the following: $\text{CN-75} \rightarrow \text{CN-73} \rightarrow \text{CN-66/67} \rightarrow \text{CN-54、CN-52、CN-51、CN-50} \rightarrow \cdots \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$.

Keywords: octachloronaphthalene, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , successive hydrodechlorination.

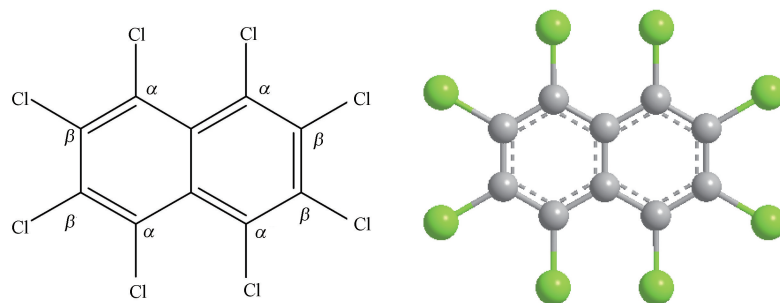
多氯萘 (Polychlorinated naphthalenes, PCNs) 是一类新型持久性有机污染物 (Persistent organic

2015 年 7 月 9 日收稿.
* 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2015CB453103); 国家自然科学基金 (21377147, 21177141, 21321004) 资助.
** 通讯联系人, Tel: 18608985701; E-mail: 454004953@qq.com

pollutants, POPs), 共有 75 种同类物^[1]. 因其良好的化学惰性、抗热性和绝缘性等特性, 在 1910—1980 年间被大规模生产并广泛用于电容器流体、木材贮藏、引擎油添加剂、电镀化合物和染料溶剂等工业产品中^[2]. 目前很多国家已经禁止生产和使用 PCNs, 然而由于早期 PCNs 的广泛应用及其稳定性, 这些 PCNs 在环境中仍然具有较大的存储量. 此外, 垃圾焚烧、有色金属冶炼、化石燃料的燃烧等工业热过程和烹饪过程中也会无意产生 PCNs^[3]. Imagawa 等^[4]对 12 座日本垃圾焚烧厂的飞灰样品进行了检测, 发现了多种 PCNs 同类物. 黄蓉^[5]等对垃圾焚烧发电厂的烟气样品进行了分析检测, 检测到 17 种氯取代位的 PCNs 单体. Nie 等^[6]对铜矿冶炼厂和再生铜冶炼厂烟道气和飞灰中多种非故意排放 POPs 进行了检测, 研究发现烟道气和飞灰中均存在 PCNs. Liu 等^[7]分析了铁矿石烧结过程中 PCNs 的排放情况, 经计算排放因子范围是 14—1749 g·t⁻¹. Zheng 等^[8]还研究了烹饪过程产生 PCNs 的情况, 发现烟气中 PCNs 的浓度为 1.6—91.8 ng·Nm⁻³ (0.08—4.23 pg TEQ·Nm⁻³). 由于 PCNs 与二噁英具有相似的结构和毒性, 存在潜在的胚胎毒性、肝毒性、致畸毒性和致癌毒性等, 八氯萘 (Octachloronaphthalene, CN-75) 至二氯萘 (Dichloronaphthalene, DiCN) 等 73 种同类物于 2015 年被进一步建议列入斯德哥尔摩公约附件 A 和 C 中^[9]. 尽管 PCNs 的危害已经引起了人们的重视, 但对于 PCNs 消减技术的研究还很少, 开发针对 PCNs 的消减技术因而显得尤为迫切.

目前用于降解氯代 POPs 的技术主要有光降解、生物降解、高温焚烧技术等. Ruza 等^[10]报道了甲醇溶液中 PCNs 在紫外光下的降解, 发现氯代程度越高光降解速度就越慢. Jarnberg 等^[11]发现甲醇中的 Halowax 1040 暴露在日光下 28 d 后, 低氯代萘含量增加. 陈勇生等^[12]从农药厂混合土壤中分离到一株黄单胞菌 D-1, 发现 D-1 菌株对对氯酚的降解具有共代谢特征, 在共生基质条件下对氯酚的降解率为 60%. 李璐等^[13]利用水泥窑对被 DDT 和六六六污染土壤进行了共处置试验, 结果表明, 水泥窑共处置对两者的去除率均达到 99% 以上. 然而这些方法都存在一定的缺点, 如光降解容易产生毒性更大、类似吡啶乙酸的 PCNs 同类物; 而生物降解处理周期长降解效率低; 高温焚烧过程容易产生二噁英^[14], 且能源消耗较大. 随着材料科学的发展, 近年来以金属氧化物为催化剂降解 POPs 逐渐成为环境科学领域的研究热点之一. Jung 等^[15]研究了球状 V₂O₅/TiO₂ 介孔材料对 1,2-二氯苯的催化降解性能, 研究发现当材料配比适当时在 400 °C 下对 1,2-二氯苯降解效率可达 94%. Krishnamoorthy 等^[16]在研究负载于 TiO₂ 和 Al₂O₃ 表面的过渡金属氧化物降解 1,2-二氯苯时检测到了甲酸和乙酸等降解产物. Zhang 等^[17]发现 300 °C 下六氯苯 (Hexachlorobenzene, HCB) 吸附在 γ -Al₂O₃ 表面的活性位点上, 进而发生 HCB 的降解反应. Lin^[18]等报道了在 200—300 °C 下吸附在 Co₃O₄ 表面的 1,2,4-三氯苯可以被氧化发生开环反应生成低分子量物质. Ma 等^[19]研究了钙铁复合氧化物材料对 1,2-二氯苯的降解活性, 发现 CaO 能够有效提高 FeO_x 的脱氯和氧化性能. 进一步研究发现 HCB 在 Ca-Fe 复合氧化物催化剂表面的降解存在着加氢脱氯和氧化开环两种竞争性反应机制^[20]. Tanaka^[21]等人研究了机械球磨条件下, γ -Al₂O₃、MgO 和 La₂O₃ 降解一氯联苯的活性, 研究发现降解效率均达 98% 以上. Weber 等^[22]研究了负载在 TiO₂ 上的 V₂O₅/WO₃ 双金属氧化物在含氧气氛下降解多氯联苯 (Polychlorinatedbiphenyl, PCBs) 的催化氧化活性, 发现当反应在 300 °C 时 PCBs 能够彻底被氧化降解. 然而前人的工作主要集中在金属氧化物对氯苯、PCBs 等其他氯代芳烃类的降解研究, 对 PCNs 的降解研究较少, 其降解机理的研究尚待完善.

铁氧化物因价格低廉、脱氯率高、不易中毒等优点广泛应用于氯代芳烃的催化降解中. 活性较高的铁氧化物包括 α -Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄, 其中 α -Fe₂O₃ 拥有刚玉结构, Fe₃O₄ 则为反相的尖晶石结构. 本研究组前期^[23]研究了 300 °C 下 Fe₃O₄ 对 CN-75 的降解活性和反应机制, 发现 Fe₃O₄ 对 CN-75 的降解具有很高的催化活性, 且反应符合准一级动力学方程. CN-75 结构式如下:



本文利用前期报道的多元醇介导法制备了 α - Fe_2O_3 微/纳米材料^[24],并将其用于 CN-75 的热催化降解中,深入研究了 CN-75 在 α - Fe_2O_3 表面降解的动力学规律及其降解机制,并与前期开展的 Fe_3O_4 对 CN-75 的降解研究进行对比,以探究不同晶型铁氧化物对 CN-75 降解活性和机理的影响,为 PCNs 等 POPs 的催化消减应用提供技术支撑.

1 实验部分

1.1 实验材料

硝酸铁、聚乙二醇、乙二醇、尿素、无水硫酸钠(无水硫酸钠使用前 660 °C 干燥 6—7 h)均为分析纯,购自北京化工厂;所有实验用水为去离子水;正己烷,为农残级试剂,购自美国 Tedia 公司.甲酸根、乙酸根标准溶液购自国家标准物质中心.在多氯萘的降解产物鉴定中所使用标准样品有 2-MoCN、1,4-DiCN、1,5-DiCN、1,2-DiCN、1,8-DiCN、1,2,3-TrCN、1,3,5,7-TeCN、1,2,5,6-TeCN、1,2,3,5-TeCN、1,2,3,4-TeCN、2,3,6,7-TeCN、1,4,5,8-TeCN、1,2,3,8-TeCN、1,2,3,5,7-PeCN、1,2,3,4,6-PeCN、1,2,3,6,7-PeCN、1,2,3,5,8-PeCN、1,2,3,4,6,7-HxCN、1,2,3,5,6,7-HxCN、1,2,3,5,6,8-HxCN、1,2,3,5,7,8-HxCN、1,2,4,5,7,8-HxCN、1,2,3,6,7,8-HxCN、1,2,3,4,5,6,7-HpCN、1,2,3,4,5,6,7,8-OCN,以上所使用标样均购自美国 Cambridge 公司(Cambridge Isotope Laboratories, Andover, USA).

超声波清洗器 KQ5200(昆明市超声仪器有限公司);低速离心机 LD4-2A(北京医用离心机厂);电热鼓风干燥箱 101-2B(天津市泰斯特仪器有限公司);X 射线衍射仪 XRD-7000(日本岛津公司);电子分析天平(上海奥塞斯公司);气相色谱-质谱仪 6890AGC-5973MSD(安捷伦公司);离子色谱仪 AS5000(安捷伦公司).

1.2 材料的制备

α - Fe_2O_3 微纳米材料的制备使用了前期报道的多元醇介导法^[24].将 1.9 g (25 mmol·L⁻¹) 九水合硝酸铁、2.7 g (250 mmol·L⁻¹) 尿素和 4.5 g PEG-10000 加入到 180 mL 乙二醇中.在 230 °C 下搅拌油浴加热,待沉淀产生时冷凝回流 30 min.停止加热冷却至室温,用无水乙醇离心洗涤草绿色沉淀四遍.将洗涤干净的沉淀置于烘箱在 80 °C 下干燥 6 h,即得氧化铁前驱体.将干燥的氧化铁前驱体放入管式炉中,以 60 mL·min⁻¹ 的速率通入空气,在 350 °C 下加热 3 h 即可得到 α - Fe_2O_3 .

1.3 降解产物检测方法

以正己烷配制 0.4 mg·mL⁻¹ 的 CN-75 溶液,取 1 mL CN-75 溶液转移到一端封闭的样品管中.待溶剂挥发完毕,加入 50 mg 催化剂.使用酒精灯密封另一端后制成体积约为 1 mL 的样品管.振荡混匀,于 200 °C—350 °C 加热反应适当的时间,待反应结束冷却至室温.

(1) CN-75 及其脱氯加氢产物的分析实验

将敲碎的安瓿瓶碎屑和管内物质一并转移至 100 mL 的烧杯中.加入正己烷超声萃取 10 min,将上层清液过无水硫酸钠小柱(柱管体积 100 mL,20 g 无水硫酸钠).重复以上步骤再进行两次提取,将萃取液合并定容至 100 mL,待测定.采用 GC-MS 对 CN-75 及其加氢脱氯的降解产物进行分析.

使用 6890AGC-5973MSD 气相联用质谱对样品中二氯萘到七氯萘降解产物进行分析,将获得的降解产物色谱图及相应的质谱图与标准谱库 NIST02 进行匹配,同时与标准样品中的碎片离子、氯元素的同位素峰丰度比、保留时间对比进一步定性.多数同分异构体都可以通过与标样的质谱图与保留时间的对比进行定性.对于没有标样的同分异构体,可以通过与同族的同分异构体质谱图的对比以及文献中报道^[25] 的出峰时间顺序进的对比进行定性.

采用了外标法对降解产物进行定量.选取在定性过程中丰度最高的碎片离子作为特征离子,利用标准样品配制不同浓度梯度的混标建立了外标曲线,对样品中的降解产物进行定量.对于没有标准样品的降解产物根据距离其最近的同分异构体的量进行定量.所有降解实验均设置了对照实验和平行实验,所有实验均进行了重复($n=3$).对照实验结果显示,单独八氯萘在 350 °C 加热反应后,自身热解效率仍低于 24%.各批次平行实验的相对标准偏差(RSD)均小于 10%.

气相色谱条件为:高纯氦气;GC 进样口温度:260 °C;进样模式:不分流模式进样;恒流

1.0 mL·min⁻¹;进样体积 1 μL;DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);对低氯萘进行分析的色谱柱升温程序:初始温度 75 ℃,保持 2 min;以 20 ℃·min⁻¹的速率升温至 150 ℃,以 1.5 ℃·min⁻¹的速率升温至 205 ℃,保持 1 min;再以 2.5 ℃·min⁻¹的速率升温至 270 ℃(共需 68.42 min).质谱条件:电离方式:EI;检测方式:SIM,电压:70 eV,离子源温度:230 ℃,四极杆温度:150 ℃.

(2) CN-75 氧化产物的检测

本实验采用 AS5000 离子色谱仪(安捷伦公司)检测有机酸,用淋洗液分别配制浓度为 1.00 mg·L⁻¹甲酸根离子和 5.00 mg·L⁻¹乙酸根离子标准溶液,测定各物质的保留时间,根据保留时间判定样品中降解产物的种类.实验流程为:将安瓿瓶碎屑和管内物质置于 50 mL 小烧杯中,加入 15 mL 去离子水,在超声清洗器中萃取 10 min,重复 3 次.将上清液通过已活化过的 On-Guard II RP 柱(规格为 2.5 mL;活化方法:依次用 5 mL 甲醇和 10 mL 去离子水进行冲洗活化),弃去初始 5 mL 后将剩余液体收集在 25 mL 比色管中,定容.取 1.5 mL 溶液至进样瓶中,待测.甲酸与乙酸的萃取效率分别为 85% 和 87%.离子色谱的条件为:阴离子分析选用 IC SI-524E(4 mm(ID)×250 mm)阴离子分离柱;流动相为 3.5 mmol·L⁻¹的 Na₂CO₃溶液,流速为 0.8 mL·min⁻¹;检测器为电导检测器;进样体积为 100 μL;检测限为 1 μg·L⁻¹.

2 结果讨论

2.1 动力学研究

首先考察了温度对 CN-75 的降解活性的影响.称取 0.4 mg CN-75 与 50 mg α-Fe₂O₃于反应器中,分别在 200 ℃、250 ℃、300 ℃、350 ℃下反应 20 min.实验结果如图 1 所示,从图 1 可以看出,在 200 ℃时降解效率为 47.7%,温度提高到 300 ℃时降解效率已经达到 92.7%.因此在 300 ℃研究条件下探究了八氯萘在 α-Fe₂O₃表面的降解情况.结果如图 2 所示,反应后 CN-75 的量随着反应时间的增加呈指数衰减,仅反应 5 min 时 CN-75 从 990.1 nmol 迅速减少到 236.4 nmol.当反应 20 min 时,CN-75 进一步减少到 73 nmol.研究还发现,Ln($R_{\text{CN-75}}/I_{\text{CN-75}}$)随时间的衰减呈现线性关系(如图 3 所示),可用下方程式表示:

$$\ln(R_{\text{CN-75}}/I_{\text{CN-75}}) = -k_{\text{obs}}t$$

其中, $R_{\text{CN-75}}$ 为剩余 CN-75 物质的量(nmol), $I_{\text{CN-75}}$ 为起始时 CN-75 物质的量(nmol), k_{obs} 为速率常数, t 为时间(min).经计算 CN-75 在 α-Fe₂O₃材料表面的降解呈现准一级动力学关系,反应速率常数为 0.075 min⁻¹($R^2=0.84$).

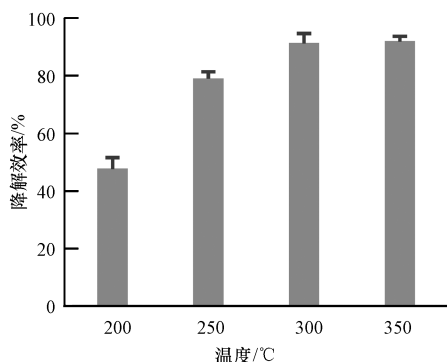


图 1 CN-75 在不同温度下的降解活性

Fig.1 The degradation activity of CN-75 at different temperatures

前期工作中^[18]研究了同等温度下 CN-75 在 Fe₃O₄表面的降解反应,实验表明 CN-75 在 Fe₃O₄材料表面的降解也呈现准一级动力学关系,速率常数为 0.1 min⁻¹($R^2=0.89$).α-Fe₂O₃与 Fe₃O₄对 CN-75 催化降解活性差异可能与两者晶型不同有关,α-Fe₂O₃中 O 为六方最密堆积,而两个 O²⁻层间只有 Fe³⁺,这种结构的化学稳定性较高.而 Fe₃O₄中的 O²⁻呈立方排列,Fe²⁺和 Fe³⁺位于八面体缝隙中,这种结构有利于 Fe²⁺和 Fe³⁺之间发生电子传递,从而促进催化反应的发生.Jia 等^[20]在利用 α-Fe₂O₃和 Fe₃O₄降解 HCB 的研究中也发现相似的现象,即两种晶型的铁氧化物对 HCB 均有较好的降解效果,且两者均呈现准一级

动力学反应关系.张洁等^[26]研究了4种不同晶型 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 和 δ - MnO_2 对乙醇的催化氧化活性,发现不同晶型 MnO_2 的活性存在差异,其对乙醇的催化活性大小顺序为: α - $\text{MnO}_2 > \delta$ - $\text{MnO}_2 > \gamma$ - $\text{MnO}_2 > \beta$ - MnO_2 .Li^[27]等在考察水热法合成的 α - β - γ - MnO_2 纳米棒对氯苯的催化氧化活性时也得出了相似的结果.唐建军^[28]等以锐钛矿、金红石及混晶等3种晶型的 TiO_2 作光催化剂,以活性艳红 X-3B 及苯酚作模型污染物,研究了 TiO_2 的晶型对其可见光催化性能的影响,发现锐钛矿或混晶 TiO_2 的催化活性优于金红石型 TiO_2 .以上研究结果表明金属氧化物的晶型差异对其催化活性有重要影响.

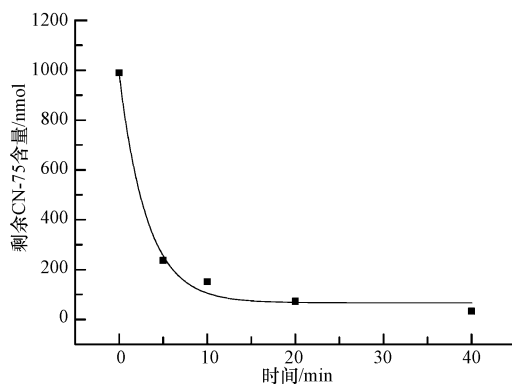


图2 剩余 CN-75 的量随反应时间的变化

Fig.2 Residual CN-75 content as a function of heating time

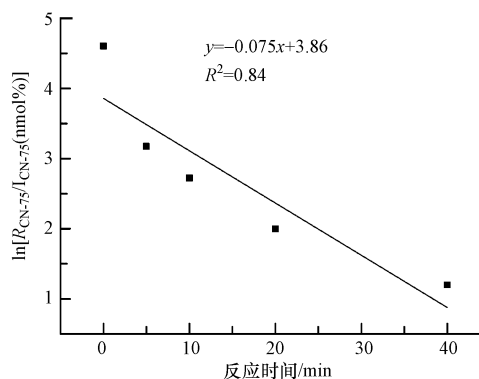


图3 准一级动力学反应

Fig.3 Pseudo-first order kinetics plot of the reaction

2.2 加氢脱氯产物分析

取 0.4 mg CN-75 与 50 mg α - Fe_2O_3 材料混合,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 5—60 min 后分析其加氢脱氯产物,各产物占初始 CN-75 的百分比如图 4 所示.从图 4 可以看出,在反应 5—60 min 内均检测到了七氯萘(HpCNs)、六氯萘(HxCNs)、五氯萘(PeCNs)、三氯萘(TriCNs)、四氯萘(TeCNs)和二氯萘(DiCNs)降解产物,说明 CN-75 在 α - Fe_2O_3 催化下能发生逐级脱氯加氢反应.类似的加氢脱氯反应在其它氯代芳烃降解中也有报道.Yamada 等^[29]通过实验和 DFT 方法计算对比研究了 HCB 的光降解路径,两种结果均表明低氯苯是主要降解产物,说明存在着 HCB 的加氢脱氯反应.Guang 等^[30]发现 273 K 条件时,液态一氯酚和二氯酚在市售 Pd/C、Pd/ Al_2O_3 和 Rh/C 催化剂的催化下可发生脱氯加氢反应.Huang 等^[31]探究了一系列铁基尖晶石材料对十氯联苯的反应机理,发现十氯联苯在铁基尖晶石催化下能发生加氢脱氯降解.Jia 等^[32]在碱土金属氧化物和不同晶型氧化铁混合材料对 HCB 的协同催化降解研究中检测到三氯苯至五氯苯的存在,表明 HCB 存在加氢脱氯降解.

此外,在 α - Fe_2O_3 降解 CN-75 过程中生成的 HpCNs 和 HxCNs 中间产物只检测到 CN-73 和 CN-66/67,且课题组前期开展的 Fe_3O_4 降解 CN-75 实验过程中^[23]的 HpCNs 和 HxCNs 产物也以 CN-73 和 CN-66/67 为主.说明 CN-75 生成 HpCNs 和 HxCNs 过程中优先脱去邻位氯原子,这可能与 CN-75 的邻位空间位阻有关^[33].CN-75 为萘环的共平面结构,邻位之间的氯原子存在空间位阻,使得 1,4,5,8 位的氯原子不稳定易脱去.根据相关报道^[23]给出的邻位(α 位)和间位(β 位)的碳原子与氯原子之间的电荷差(α 位电荷差平均值为 0.8859, β 位电荷差平均值为 0.7456),可以发现邻位碳氯原子之间的电荷差异要大于间位,这也可能是 CN-75 邻位氯原子更易于脱去的一个原因.Zhai 等^[34]通过 DFT 方法计算了 75 种多氯萘同类物的总能量(TE)、焓变(ΔH_f^0)和吉布斯自由能(ΔG_f^0),发现 CN-73 的 TE、 ΔH_f^0 和 ΔG_f^0 低于 CN-74,这也可能是 CN-75 的邻位比间位更容易脱去氯原子生成结构更稳定的 CN-73 的另外一个原因.然而 Keum 等^[35]发现 CN-75 在正己烷中的光降解过程中生成的 HpCNs 和 HxCNs 产物中以 CN-74 和 CN-72 为主,表明在此条件下 CN-75 在脱氯初期优先脱去间位(β 位)氯原子.以上分析结果表明 CN-75 的初始加氢脱氯位与其降解反应条件有关.如图 4c 所示,检测到的 PeCNs 产物中 CN-54 和 CN-52 含量最高.据报道,CN-52 与 CN-54 的 TE、 ΔH_f^0 、 ΔG_f^0 最低^[34],说明 CN-52 与 CN-54 是 PeCNs 中结构最稳定的同分异构体,因此两者在 PeCNs 产物中占比重大.总体来看, Fe_3O_4 降解 CN-75 过程中加氢脱氯产物的量出现最大值时间在 5—20 min 之间^[23],而本研究中的相应时间为 10—20 min,出现最大量值时间

的延迟可能与 Fe₃O₄ 和 α -Fe₂O₃ 的晶型差异有关.由于 Fe₃O₄ 晶型中含有还原性较强的 Fe²⁺, Fe²⁺ 在反应过程中能够为 CN-75 的加氢脱氯提供电子,从而促进加氢脱氯反应的进行.Jia 等^[24]发现 Fe₃O₄ 催化降解 HCB 后部分被氧化为 Fe₂O₃,证实了反应过程中电子传递的发生.另外, α -Fe₂O₃ 各晶体能隙范围为 1.9—2.2 eV^[36],而 Fe₃O₄ 能隙为 0.1 eV^[31],表明后者的还原性大于前者,从而利于脱氯加氢的进行.

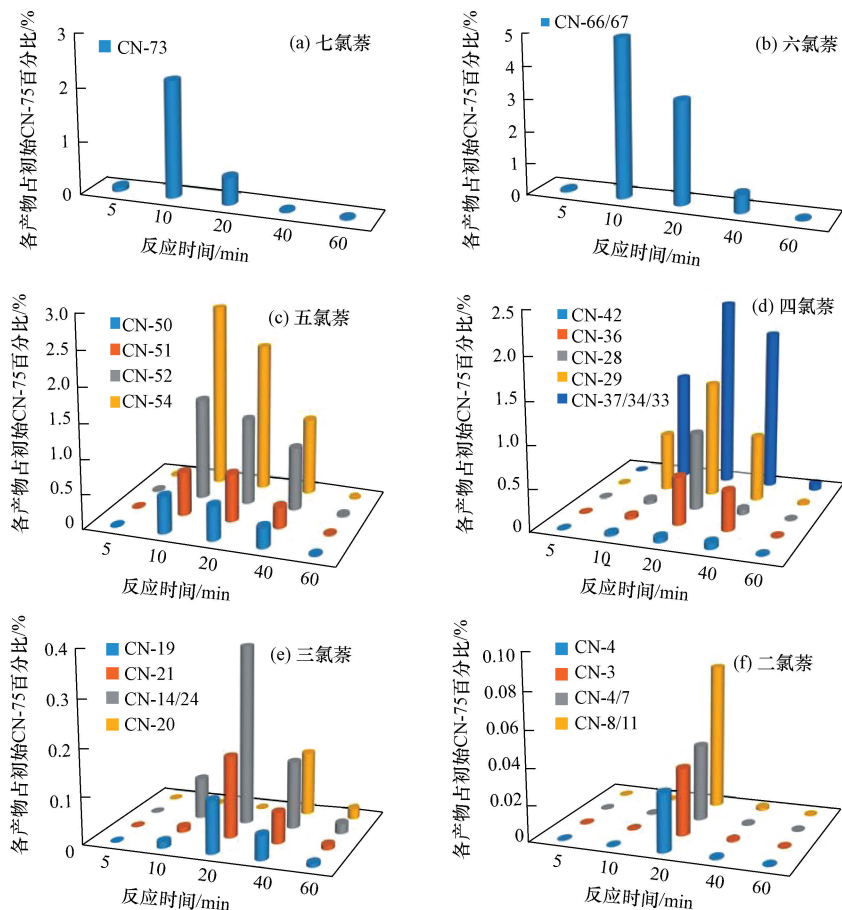


图 4 CN-75 在制备 α -Fe₂O₃ 材料表面进行脱氯降解的产物分布

Fig.4 Distribution of the hydrodechlorination products following degradation of CN-75 over as-prepared α -Fe₂O₃ at 300 °C as a function of heating time

2.3 氧化产物分析

据报道,金属氧化物催化降解氯代芳烃过程中还存在氧化降解反应^[16-20],然而关于 PCNs 在金属氧化物催化降解下产生氧化开环产物的报道较少.本研究选择 0.4 mg CN-75 和 50 mg α -Fe₂O₃ 材料在 300 °C 下加热 60 min 后用离子色谱仪进行分析检测,根据甲酸、乙酸标样保留时间进行定性.图 5 为检测到的甲酸和乙酸的离子色谱图,表明在 α -Fe₂O₃ 降解 CN-75 反应过程中存在着氧化开环反应.类似的,在课题组前期报道的 Fe₃O₄ 降解 CN-75 过程中也检测到了甲酸和乙酸的生成^[23].研究表明^[37],金属氧化物表面具有丰富的表面活性氧,如 O²⁻、O⁻ 和 O₂⁻ 等,且金属氧化物降解氯代芳烃过程中可能会产生具有强氧化活性的 $\cdot$ OH 和 O^{2 $\cdot$} ,这些活性氧物种能够攻击苯环上的 π 键,使之发生氧化开环反应,生成相应的小分子氧化产物.Huang 等^[31]研究了铁基尖晶石材料降解 PCBs 的降解活性,发现在 NiFe₂O₄ 表面的 O^{2 $\cdot$} 可将 PCBs 氧化成甲酸、乙酸等开环产物.Lai 等^[38]研究了 Co₃O₄ 纳米棒对苯酚的降解,发现 Co₃O₄ 表面的 O₂⁻、O⁻ 和 O^{2 $\cdot$} 等活性氧物种在微波条件下将苯酚氧化成丙二酸的降解产物.

2.4 降解路线分析

如图 4 所示,CN-75 降解反应过程中能发生加氢脱氯生成 HpCNs 至 DiCNs 产物,且生成量均呈现随着反应时间先增加后逐渐减少的趋势.各低氯萘同类物峰值所出现的时间也不同,HpCNs、HxCNs 和 PeCNs 在反应 10 min 时量达到最大,而 TeCNs、TrCNs 和 DiCNs 在反应 20 min 时生成量最多.高氯萘产

物比低氯萘产物先达到高峰值的现象表明逐级加氢脱氯反应的发生,即由 CN-75 逐级依次脱氯生成 TeCNs 至 DiCNs. CN-75 在 Fe_3O_4 催化降解体系中也发生了类似的逐级加氢脱氯反应^[18]. Wu 等^[39]发现纳米 NaH 对绝缘油中 PCBs 的降解过程也出现逐级加氢脱氯.

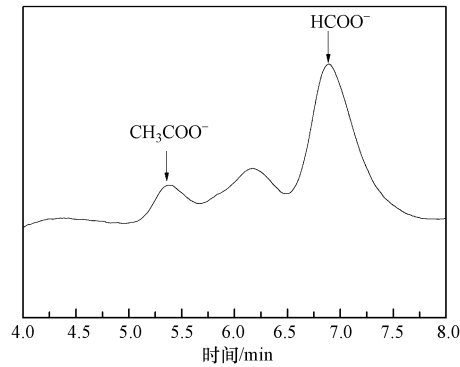


图 5 甲酸和乙酸的离子色谱图

Fig.5 Ion chromatogram of formic acid and acetic acid

分析检测到的产物可知, CN-75 首先脱去一个 α 位氯原子生成 CN-73, 这可能与 CN-75 邻的空间位阻^[29]、电荷差^[19]以及热力学参数^[30]有关. 同样由于空间位阻效应等原因, CN-73 再次脱去一个 α 位氯离子生成 CN-66/67. CN-66/67 发生加氢脱氯反应生成 CN-54 和 CN-52 以及 CN-51、CN-50. 据报道 CN-52 与 CN-54 的 TE 、 ΔH_f^0 、 ΔG_f^0 最低^[30], 这可能是在检测到的 PeCNs 产物中 CN-54 和 CN-52 含量最高的原因. 同样在进一步加氢脱氯反应后, PeCNs 生成 TeCNs (CN-42、CN-36、CN-28、CN-29)、TrCNs (CN-19、CN-21、CN-14/24、CN-20)、DiCNs (CN-4、CN-3、CN-5/7、CN-8/11) 直至开环生成甲酸和乙酸. 同时这些降解产物也可以直接开环生成甲酸和乙酸. 基于以上分析, 根据降解反应过程中生成的各低氯萘单体的量确定了 CN-75 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上一个降解路径(如图 6 所示).

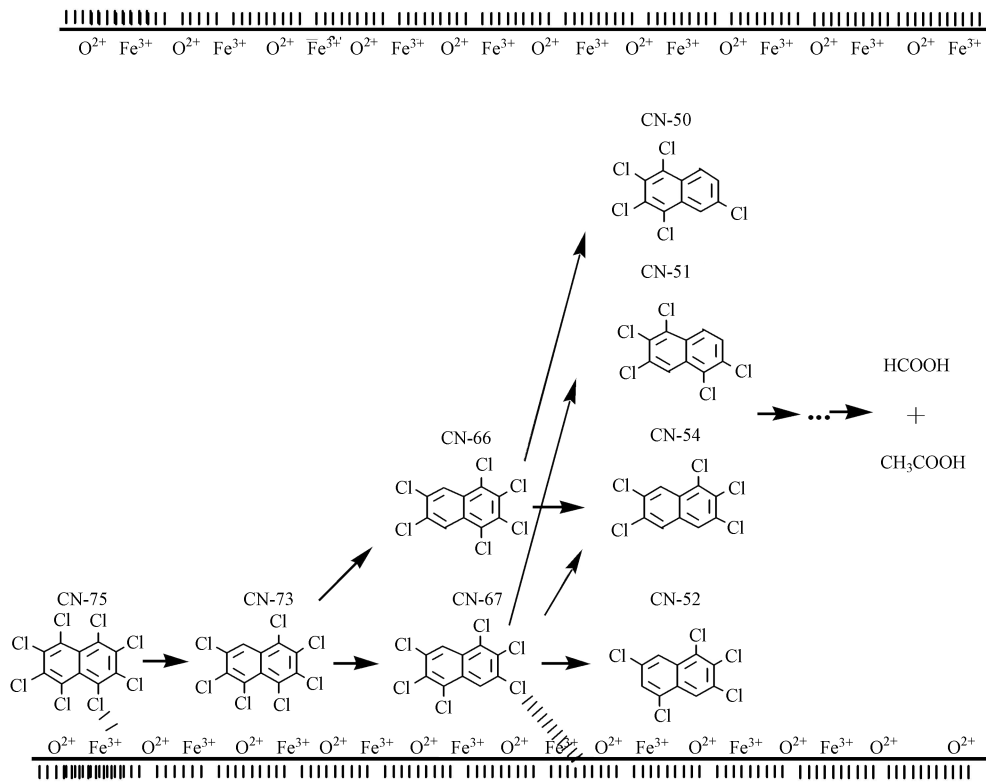


图 6 根据检测到的的降解产物建议降解的路径

(“...”表示 CN-42、CN-36、CN-28、CN-29、CN-19、CN-21、CN-14/24、CN-20、CN-3、CN-4、CN-5/7、CN-8/11)

Fig.6 Degradation pathway proposed based on the determined products

3 结论

通过乙二醇介导法制备 α -Fe₂O₃微纳米材料,在此基础上深入研究了本材料在 300 ℃ 下对 CN-75 的降解活性,并与之前相同条件下使用 Fe₃O₄作催化剂降解实验做对比.发现与 Fe₃O₄催化降解 CN-75 情况类似,也符合准一级动力学方程,但因晶型不同,速率常数存在差异.研究中还发现 α -Fe₂O₃对 CN-75 的催化降解存在逐级加氢脱氯现象,在形成 HpCNs、HpCNs、PeCNs 时优先脱去 α 位氯原子,而相比于 Fe₃O₄对 CN-75 的催化降解反应体系中加氢脱氯产物出现最大量值时间有所延迟.在产物中还检测到了甲酸、乙酸等降解产物,说明反应体系中存在氧化开环路径.最后,本研究根据检测到的降解产物推测出了 CN-75 在 α -Fe₂O₃上的一个主要降解反应历程: CN-75 $\rightarrow$ CN-73 $\rightarrow$ CN-66/67 $\rightarrow$ CN-54、CN-52、CN-51、CN-50 $\rightarrow$ $\rightarrow$ HCOOH + CH₃COOH.

参 考 文 献

- [1] Pan X H, Tang J H, Chen Y J, et al. Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, north China [J]. Environmental pollution, 2011, 159 (12) : 3515-3521
- [2] Nomura Y, Aono S, Arino T, et al. Degradation of polychlorinated naphthalene by mechanochemical treatment [J]. Chemosphere, 2013, 93 (11) : 2657-2661
- [3] 郭丽, 巴特, 郑明辉, 等. 多氯萘的研究 [J]. 化学进展, 2009, 21 (2/3) : 377-388
- [4] Imagawa T, Lee C W. Correlation of polychlorinated naphthalenes with polychlorinated dibenzofurans formed from waste incineration [J]. Chemosphere, 2001, 44 (6) : 1511-1520
- [5] 黄蓉, 张素坤, 任明忠, 等. 高分辨率气相色谱/高分辨率质谱同位素内标法测定烟气样品中的多氯萘 [J]. 环境化学, 2015, 34 (3) : 529-535
- [6] Nie Z Q, Liu G R, Liu W B, et al. Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China [J]. Atmospheric Environment, 2012, 57 (9) : 109-115
- [7] Liu G R, Zheng M H, Du B, et al. Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes [J]. Chemosphere, 2012, 89 (4) : 467-472
- [8] Zheng M H, Liu G R, Lu P, et al. Estimation and characterization of polychlorinated naphthalene emission from cooking industries [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 14 (4) : 959-62
- [9] UNEP. COP Report of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its seventh meeting [EB/OL]. [2015-6-23]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP6/tabid/3074/mctl/ViewDetails/EventModID/870/EventID/396/xmid/10240/Default.aspx>
- [10] Ruza L O, Bunce N J, Safe S, et al. Photodegradation of polychlorinated naphthalenes in methanol solution [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1975, 14 (3) : 341-345
- [11] Jarnberg U G, Asplund L T, Egeback A L, et al. Polychlorinated naphthalene congener profiles in background sediments compared to a degraded Halowax 1014 technical mixture [J]. Environmental science & technology, 1999, 18 (1) : 82-86
- [12] 陈勇生, 常晓青, 朱琳, 等. 对氯酚的生物降解及其污染土壤的生物修复探索 [J]. 环境化学, 1999, 25 (6) : 96-98
- [13] 李璐, 黄启飞, 张增强, 等. 水泥窑共处置污染土壤的污染排放研究 [J]. 环境工程学报, 2009, 3 (5) : 891-896
- [14] Addink R, Olie K. Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29 (6) : 1425-1435
- [15] Jung K Y, Jung Y R, Jeon J K, et al. Preparation of mesoporous V₂O₅/TiO₂ via spray pyrolysis and its application to the catalytic conversion of 1,2-dichlorobenzene [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17 (1) : 144-148
- [16] Krishnamoorthy S, Juan A, Rivas M D. Amiridis catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over supported transition metal oxides [J]. Journal of Catalysis, 2000, 193 (2) : 264-272
- [17] Zhang L, Zheng M H, Liu W B, et al. A method for decomposition of hexachlorobenzene by gamma-alumina [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150 (3) : 831-834
- [18] Lin S J, Su G J, Zheng M H, et al. The degradation of 1,2,4-trichlorobenzene using synthesized Co₃O₄ and the hypothesized mechanism [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 192 (3) : 1697-704
- [19] Ma X D, Feng X, Guo J, et al. Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over Ca-doped FeOx hollow microspheres [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147 (4) : 666-676
- [20] Ma X D, Sun H W, He H, et al. Competitive reaction during decomposition of hexachlorobenzene over ultrafine Ca-Fe composite oxide catalyst [J]. Catalysis Letter, 2007, 119 (1-2) : 142-147

- [21] 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
- [22] Weber R, Sakurai T. Low temperature decomposition of PCB by TiO_2 -based $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ 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) A: 113-127
- [23] Su G J, Lu H J, Zhang L, et al. Thermal degradation of octachloronaphthalene over as-prepared Fe_3O_4 micro/nanomaterial and its hypothesized mechanism[J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48 (12): 6899-6908
- [24] Jia M K, Su G J, Zheng M H, et al. Development of self-assembled 3D Fe_xO_y Micro/Nano materials for application in hexachlorobenzene degradation[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(3): 1-7
- [25] 刘芷彤, 张兵, 王雯雯, 等. 同位素稀释气相色谱/三重四极杆串联质谱法分析环境样品中的多氯萘[J]. *色谱*, 2013, 31(9): 878-884.
- [26] 张洁, 张江浩, 张长斌, 等. 不同晶相结构二氧化锰催化完全氧化乙醇[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(2): 353-359
- [27] Li J W, Song C, Liu S T. Catalytic oxidation of chlorobenzene over MnO_2 nanorods with different phase structures[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70 (22): 2347-2352
- [28] 唐建军, 范小江, 邹原, 等. TiO_2 的晶型对其可见光催化性能的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2009, 31(4): 220-224
- [29] Yamada S, Naito Y, Takada M, et al. Photodegradation of hexachlorobenzene and theoretical prediction of its degradation pathways using quantum chemical calculation[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(4): 731-736
- [30] Guang Y, Mark A K. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K[J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4 (4): 195-201
- [31] Huang L Y, Su G J, Zhang A Q, et al. Degradation of polychlorinated biphenyls using mesoporous iron-based spinels[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261 (10): 451-462
- [32] Jia M K, Su G J, Zheng M H, et al. Synthesis of a magnetic micro/nano Fe_xO_y - CeO_2 composite and its application for degradation of hexachlorobenzene[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53 (6): 1266-1272
- [33] Su G J, Huang L Y, Shi R F, et al. Thermal dechlorination of PCB-209 over Ca species-doped Fe_2O_3 [J]. *Chemosphere*, 2016, 144(2): 81-90
- [34] Zhai Z C, Wang Z Y. Computational study on the relative stability and formation distribution of 76 polychlorinated naphthalene by density functional theory[J]. *Journal of Molecular Structure; Journal of Molecular Structure; Theochem*, 2005, 724 (1-3): 221-227
- [35] Keum Y S, Li Q X. Photolysis of octachloronaphthalene in hexane[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72 (5): 999-1005
- [36] Vayssieres L, Sergei C S, Butorin M. One dimensional quantum-confinement effect in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ultrafine nanorod arrays [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(10): 2320-2323
- [37] Wang X Y, Qian K, Li D. Catalytic combustion of chlorobenzene over M_nO_x - CeO_2 mixed oxide catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86 (3-4): 166-175
- [38] Lai L, Yuan L L, Lee C C, et al. Microwave-assisted rapid fabrication of Co_3O_4 nanorods and application to the degradation of phenol[J]. *Catalysis Today*, 2008, 131 (1/4): 105-110
- [39] Wu W H, Xu J, Zhao H M, et al. A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil[J]. *Chemosphere*, 2005, 60 (7): 944-950