

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018053001

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.

WU Wen, YU Jiawen, LIU Sujing, et al. Remediation of chlorophenols by the combination of catalytic reductive dechlorination-oxidation over Pd-Fe/C catalyst[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2522-2531.

Pd-Fe/C 催化氯酚还原脱氯-氧化联合降解*

武 雯^{1,2} 于嘉文^{1,2} 刘苏静^{1,2} 刘 莺^{1,2} 马宣宣^{1,2**} 夏传海^{1,2}

(1. 鲁东大学滨海生态高等研究院, 烟台, 264025; 2. 鲁东大学资源与环境工程学院, 烟台, 264025)

摘 要 以 Pd 和 Fe 为活性金属组分通过沉积沉淀法制备了负载型 Pd-Fe/C 双金属催化剂, 针对氯酚类污染物进行催化还原脱氯和催化氧化的连续降解处理. 通过 ICP-MS、XRD 和 TEM 对催化剂进行表征, 证实 0.5% Pd-0.5% Fe/C 催化剂中活性金属组分 Pd 和 Fe 在载体表面分散性最好, 催化剂比表面积达到 $718.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 在温和条件下, 以水作为反应介质, 研究了负载型 Pd-Fe/C 催化剂对 4-氯苯酚 (4-CP) 和 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 的连续降解过程和反应条件, 以及催化剂的重复使用情况. 考察了 Pd 和 Fe 的负载量及 pH 值对催化剂活性的影响, 得到了最佳反应条件, 以 0.5% Pd-0.5% Fe/C 为催化剂, 20 min 内完成 4-CP 和 2,4-DCP 的催化还原脱氯, 产物都为苯酚; 之后加酸调节 pH=5, 并加入 H_2O_2 继续进行催化氧化, 苯酚被彻底降解为 H_2O 和 CO_2 , 而且转化率在 60 min 内可以达到 97.5% 以上, 从而实现 4-CP 和 2,4-DCP 的彻底降解.

关键词 氯酚, Pd-Fe/C, 催化, 还原, 氧化.

Remediation of chlorophenols by the combination of catalytic reductive dechlorination-oxidation over Pd-Fe/C catalyst

WU Wen^{1,2} YU Jiawen^{1,2} LIU Sujing^{1,2} LIU Ying^{1,2} MA Xuanxuan^{1,2**} XIA Chuanhai^{1,2}

(1. The institute of advanced study of coastal ecology, Ludong university, Yantai, 264025, China;

2. School of resources and environmental engineering, Ludong university, Yantai, 264025, China)

Abstract: A Pd-Fe/C bimetallic catalyst was prepared by deposition-precipitation method. For the remediation of chlorophenols, a combination of catalytic reductive dechlorination-oxidation over Pd-Fe/C bimetallic catalyst was carried out. Based on the analysis of ICP-MS, XRD, and TEM, it was found that the active metal components Pd and Fe in the 0.5% Pd-0.5% Fe/C catalyst exhibited the best dispersibility, and the specific surface area of the catalyst reached $718.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. With water as the reaction medium, the continuous degradation process and reaction conditions of 4-chlorophenol (4-CP) and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) over Pd-Fe/C catalyst under mild

2018 年 5 月 30 日收稿 (Received: May 30, 2018).

* 山东省高等学校优势学科人才团队培育计划“蓝黄两区滨海资源与环境”项目, 山东省自然科学基金博士项目 (ZR2017BD029), 山东省高等学校科技计划项目 (J18KA096), 环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金 (KF2017-12), 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室 (烟台海岸带研究所) 开放基金资助 (2018KFJJ07) 和鲁东大学博士基金项目 (LA2016010, LB2016039) 资助.

Supported by the Cultivation Plan of Superior Discipline Talent Teams of Universities in Shandong Province: “the Coastal Resources and Environment team for Blue-Yellow Area”, Natural Science Foundation of Shandong Province of China (ZR2017BD029), A Project of Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program (J18KA096), State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, and Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS (KF2017-12), Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, YICCAS (2018KFJJ07) and Ph.D. Programs Foundation of Ludong University (LA2016010, LB2016039).

** 通讯联系人, Tel: 15854558880, E-mail: ytumaxuan@163.com

Corresponding author, Tel: 15854558880, E-mail: ytumaxuan@163.com

conditions were studied. Meanwhile, the reuse of Pd-Fe/C catalyst was also studied. The effects of Pd and Fe loadings and pH on the activity of the catalyst were investigated, and the optimum reaction conditions were obtained. With 0.5% Pd-0.5% Fe/C as the catalyst, 4-CP and 2,4-DCP were completely reductive dechlorinated and transformed into phenol within 20 min. After the reductive dechlorination, the pH was adjusted into 5 and H_2O_2 was added, and phenol was completely oxidized into H_2O and CO_2 . Moreover, the conversion of phenol reached 97.5% within 60 min. Based on the above studies, the thorough degradation of 4-CP and 2,4-DCP could be achieved.

Keywords: chlorophenols, Pd-Fe/C catalyst, catalysis, reduction, oxidation.

氯酚类化合物(chlorophenols)是一类重要的有机氯代物,广泛用于杀菌剂、杀藻剂、除草剂和木材保护剂的生产^[1-2].由于氯酚类化合物具有高毒性、低生物降解性和环境持久性,目前已经在土壤、地下水甚至食物链中发现氯酚类化合物的存在.美国环保署将其列为优先控制的环境污染物^[3-5].因此,亟需发展一种有效的方法和技术对氯酚类化合物进行无害化处理.

目前,针对氯酚类化合物的处理工艺主要有:物理法^[6]、生物法^[7-9]、焚化法^[10]、高级氧化法^[11-13]、化学还原法^[14-16]等.其中,研究比较多、应用比较广泛的是催化还原脱氯和催化氧化两种方法.催化还原脱氯是在催化剂作用下用氢原子取代氯原子,从而将氯酚类化合物降解为苯酚^[15-17].催化还原脱氯目前存在的问题是: Pd 的催化活性被认为是最好的,但是价格比较高,不利于实现工业化;其次只能将氯酚类化合物中的氯脱除,即只是降低了氯酚的毒性,而不能将氯酚彻底降解^[17].催化氧化则是在催化剂作用下产生羟基自由基,羟基自由基再诱发一系列的自由基链反应,将污染物降解为二氧化碳、水和其他矿物盐.催化氧化对简单的苯酚、单氯酚、二氯酚的氧化脱氯降解效果比较理想,但是对多氯酚的降解效果并不理想,通常降解时间较长,降解不完全^[18].

因此,将催化还原脱氯和催化氧化结合在一起,选择催化还原中活性最好的 Pd 和催化氧化中应用最为广泛的类 Fenton 体系组成复合型催化剂-负载型 Pd-Fe/C 催化剂.以负载型 Pd-Fe/C 作为催化剂,以水作为反应介质,对 4-氯苯酚(4-CP)和 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)进行催化还原脱氯和催化氧化的连续催化降解,以实现氯酚类化合物的彻底降解.首先对 4-CP 和 2,4-DCP 进行催化还原脱氯反应,脱除氯原子,转化为苯酚;然后向反应液中加入 H_2O_2 ,与催化剂中的 Fe 组成类 Fenton 体系对苯酚进行进一步氧化降解,使其转化为 H_2O 和 CO_2 ,从而将氯酚彻底降解.利用 Pd 对氯酚类化合物的高效催化脱氯和 Fe 对氯酚脱氯产物的类 Fenton 氧化高效降解,将二者的优点结合在一起,建立一种温和条件下氯酚类化合物高效降解的方法和体系.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料

PdCl_2 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH(片状)、 AgNO_3 、 H_2O_2 、无水乙醇、 NaBH_4 、盐酸等分析纯试剂均购自国药集团化学试剂有限公司;活性炭以及化学纯 4-CP 和 2,4-DCP 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.实验用水为双重去离子水,电阻为 $16\text{M}\Omega$.氢气和氮气,纯度为 99.99%.空气为压缩空气.

1.2 催化剂制备

通过沉积沉淀法制备 Pd-Fe/C 负载型催化剂^[19].将 0.98 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.51 mmol PdCl_2 分别溶于 90 mL 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 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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% Pd-0.5% 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% Pd-0.25% Fe/C、0.5% Pd-1.0% Fe/C 和 0.5% Pd-1.5% Fe/C 等 3 种负载型催化剂.

1.3 多相催化实验过程

1.3.1 多相催化还原实验过程

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 或 2,4-DCP 溶液、0.1 g 催化剂和 NaOH (1.1eqiv),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⁻¹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,以 4-CP 为例按照式 (1) 计算转化率.实验至少重复 3 次,误差不超过 5%,取平均值.

$$\text{转化率} = \frac{C_{4\text{-CP},0} - C_{4\text{-CP},t}}{C_{4\text{-CP},0}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $C_{4\text{-CP},0}$ 和 $C_{4\text{-CP},t}$ 分别为 4-CP 的初始浓度和反应 t 时间之后的浓度, mmol·L⁻¹.

1.3.2 催化氧化实验过程

多相催化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 H₂O₂ (10%, V/V) 进行催化氧化反应.搅拌反应,每隔一定间隔取样,用气相色谱 (GC) 分析进行分析,采用外标法进行定量,苯酚的转化率按照式 (2) 计算.实验至少重复 3 次,误差不超过 5%,取平均值.

$$\text{转化率}(\%) = \frac{C_{\text{Phenol},0} - C_{\text{Phenol},t}}{C_{\text{Phenol},0}} \times 100 \quad (2)$$

其中, $C_{\text{Phenol},0}$ 和 $C_{\text{Phenol},t}$ 分别为苯酚的初始浓度和反应 t 时间之后的浓度, mmol·L⁻¹.

1.4 催化剂表征及分析方法

采用 X 射线衍射仪 (XRD-6100 X-射线衍射仪, 岛津公司, 日本) 对催化剂进行物相分析: CuKα 射线, 管压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率为 6°·min⁻¹, 扫描角度为 10°—60°.采用透射电子显微镜 (JEM-1400 透射电子显微镜, 日本电子株式会社, 日本) 确定催化剂的粒径分布情况: 加速电压 80 kV, 放大倍数为 40 万倍, 图像采集采用美国 GATAN 公司的 792 CCD.采用比表面及孔径测定仪 (ST2000B, 北京恒奥德科技有限公司, 中国) 测定催化剂比表面积, 在测试之前, 样品经 300 °C 减压处理 3 h, N₂ 为吸附质, -196 °C 吸附.根据氮气吸附法原理测定活性炭及催化剂的比表面积大小, 比表面积根据吸附曲线采用五点 BET 法计算.溶液中 Pd 和 Fe 的浓度采用电感耦合等离子体质谱仪 (ELAN DRC II 电感耦合等离子体质谱仪, 珀金埃尔默公司, 美国) 分析.

4-CP 和 2,4-DCP 及其多相催化降解产物分别采用气相色谱仪和气相色谱-质谱联用仪进行定量和定性分析.

气相色谱分析: ThermoScientific TRACE 1310 气相色谱仪 (赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司, 美国), DB-1701 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 氢火焰离子检测器 (FID), 分析条件: 载气 N₂, 纯度 99.999%, 流速: 1.0 mL·min⁻¹, 柱前压 15 psi; 进样口温度 260 °C, 检测器温度 260 °C; 升温程序为: 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 升至 180 °C, 然后再以 25 °C·min⁻¹ 的升温速度升到 260 °C, 保持 5 min. 分流进样, 进样量 2.0 μL, 分流比 10:1.

质谱分析: ThermoScientific ISQ 气相色谱-质谱联用仪 (赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司, 美国), DB-1701 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 进样口、传输线和离子源均为 260 °C, 载气为高纯 He, 流速 1.0 mL·min⁻¹; 离子源温度 260 °C, 进样口温度 260 °C; 升温程序为: 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 升至 180 °C, 然后再以 25 °C·min⁻¹ 的升温速度升到 260 °C, 保持 5 min. 不分流进样, 进样量 1.0 μL.

采用离子色谱 (ThermoScientific ICS Aquion 离子色谱仪) 检测反应过程中 Cl⁻ 的浓度变化以分析 4-CP 和 2,4-DCP 多相催化还原中的脱氯情况, Dionex IonPac AS23 阴离子色谱柱 (250 mm×4 mm×4 μm), Dionex AERS 500 抑制器, 流动相为 4.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃/0.8 mmol·L⁻¹ NaHCO₃, 流速采用 1.0 mL·min⁻¹.采用外标法进行定量, 实验至少重复 3 次, 误差不超过 5%, 取平均值.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征

首先, 通过 ICP-MS 测定了 4 种不同 Fe 含量的 Pd-Fe/C 双金属催化剂中活性金属组分 Pd 和 Fe 的真

实负载量,如表 1 所示.由表 1 可知,0.5%Pd-0.25%Fe/C、0.5%Pd-0.5%Fe/C、0.5%Pd-1.0%Fe/C 和 0.5%Pd-1.5%Fe/C 等 4 种催化剂中 Pd 的负载量分别为 0.49%、0.50%、0.49%和 0.51%,而 Fe 的负载量则分别为 0.23%、0.55%、1.13%和 1.60%.说明这 4 种负载型双金属催化剂中的活性组分 Pd 和 Fe 成功地负载到了活性炭载体上.

随后,进一步测定 4 种不同 Fe 含量的Pd-Fe/C双金属催化剂的比表面积(表 1).活性炭的比表面积为 689.7 m²·g⁻¹;而 0.5%Pd-0.25%Fe/C、0.5%Pd-0.5%Fe/C、0.5%Pd-1.0%Fe/C 和 0.5%Pd-1.5%Fe/C 等 4 种催化剂的比表面积分别为:647.8 m²·g⁻¹、718.8 m²·g⁻¹、693.2 m²·g⁻¹和 657.9 m²·g⁻¹.由表 1 可知,催化剂的比表面积随着 Fe 含量的增加先逐渐增大,Fe 含量为 0.5%时比表面积达到最大,为 718.8 m²·g⁻¹,可能是由于 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂中 Pd、Fe 在载体表面分散性较好.继续增加 Fe 的含量,催化剂比表面积下降,可能是由于过多的 Fe 堵塞了活性炭的孔道.

表 1 活性炭及不同催化剂的比表面积

Table 1 BET of active carbon, 0.5%Pd-0.25%Fe/C, 0.5%Pd-0.5%Fe/C, 0.5%Pd-1.0%Fe/C and 0.5%Pd-1.5%Fe/C

催化剂	负载量		比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
	Pd/%	Fe/%	
活性炭	0	0	689.7
0.5%Pd-0.25%Fe/C	0.49	0.23	647.8
0.5%Pd-0.5%Fe/C	0.50	0.55	718.8
0.5%Pd-1.0%Fe/C	0.49	1.13	693.2
0.5%Pd-1.5%Fe/C	0.51	1.60	657.9

为了进一步确定 4 种Pd-Fe/C双金属催化剂的活性组分 Pd 和 Fe 在活性炭上的晶体形貌,对催化剂进行了 XRD 表征分析,如图 1 所示.从图 1 中可以明显的看到,(0 0 2)C 晶面和(1 1 0)C 晶面的特征衍射峰.然而,XRD 谱图中未见有 Pd 和 Fe 的特征衍射峰,这是由于活性组分 Pd 和 Fe 地负载量较小,在活性炭上的分布比较均匀,分散性较好^[20].

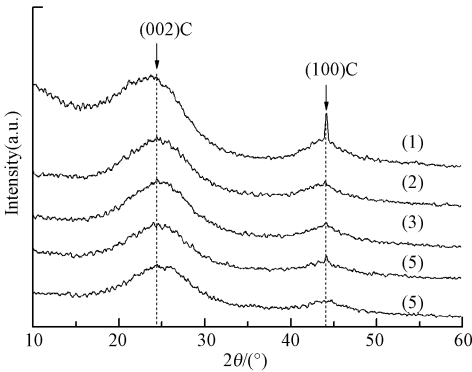


图 1 活性炭及不同催化剂的 XRD 谱图

(1) 活性炭; (2) 0.5%Pd-0.25%Fe/C; (3) 0.5%Pd-0.5%Fe/C; (4) 0.5%Pd-1.0%Fe/C; (5) 0.5%Pd-1.5%Fe/C

Fig.1 XRD patterns of (1) active carbon, (2) 0.5%Pd-0.25%Fe/C, (3) 0.5%Pd-0.5%Fe/C, (4) 0.5%Pd-1.0%Fe/C, and (5) 0.5%Pd-1.5%Fe/C

为了进一步确定活性组分在催化剂上的分布情况,对通过沉积沉淀法制备的 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂与商用的 5%Pd/C 催化剂进行了透射电镜(TEM)表征分析,特征性透射电镜见图 2.由电镜照片可以看出,本文制备的 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂分散性较好,颗粒相对较小;而商用的 5%Pd/C 催化剂,分散性不够好,且颗粒相对较大.图 2c 是 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂与商用的 5% Pd/C 粒径统计,0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂的粒径集中在 2—4 nm,而商用 5%Pd/C 的粒径集中在 5—7 nm.这表明正是由于 Pd、Fe 负载量小且分散性较好,在 XRD 谱图上才未出现特征衍射峰.

同时,对比了 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂和商用 5%Pd/C 催化剂的 XRD 谱图,结果见图 3.在 5%Pd/C 催化剂的 XRD 谱图上,衍射角为 40.1°时有一个明显的衍射峰,这是(1 1 1)Pd 晶面的特征衍射

峰,而 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂 XRD 谱图上没有这个峰出现.这进一步证明了Pd-Fe/C双金属催化剂的 XRD 谱图中未见有 Pd 和 Fe 的特征衍射峰,主要是由于活性组分 Pd 和 Fe 在活性炭上的负载量较小,且分散性较好.综上所述,本文中制备的Pd-Fe/C双金属催化剂具有活性组分的负载量较小、分散性较好以及比表面积比较大的特点.

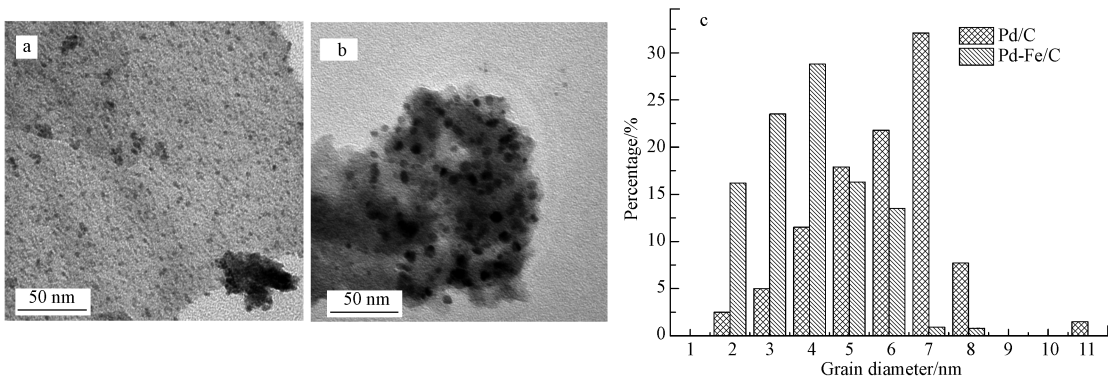


图 2 0.5%Pd-0.5%Fe/C(a)和商用 5%Pd/C(b)催化剂的 TEM 图及其粒径分布(c)
Fig.2 TEM images of 0.5%Pd-0.5%Fe/C (a) and commercial 5%Pd/C (b) , and their particle size distribution

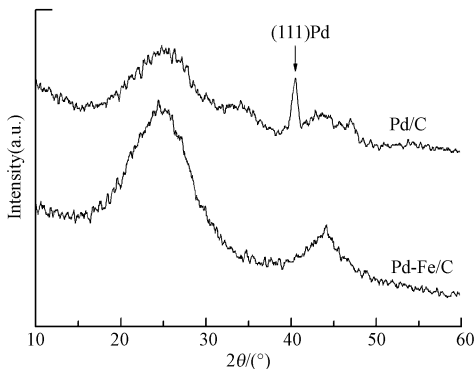


图 3 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂与商用 5%Pd/C 催化剂的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of 0.5%Pd-0.5%Fe/C and commercial 5%Pd/C

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

氯酚类化合物极性较大,因此在水相中进行氯酚类化合物的还原脱氯和催化氧化反应.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.通过 GC-MS分析,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-氯苯酚(2-CP)、4-CP 和苯酚,并无环己酮和环己醇生成^[21];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,而苯酚并没有进一步发生加氢生成环己酮和环己醇.催化氧化则需要在酸性条件下进行,因此在催化还原结束后,在反应体系中加入酸来调节溶液的 pH 值,使催化剂保持较高的催化氧化性能.通过 GC-MS 分析,4-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 CO₂和 H₂O^[22];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 Fe²⁺,并诱导 H₂O₂产生大量的活性羟基自由基 ·OH,此时苯酚单体受到大量 ·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 ·OH攻击最终生成 CO₂和 H₂O,反应过程见图 4.

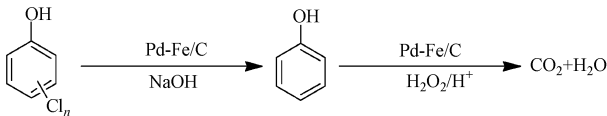


图 4 Pd-Fe/C催化 4-CP 和 2,4-DCP 还原脱氯-氧化反应过程

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

2.2.1 d-Fe/C 催化 4-CP 和 2,4-DCP 还原脱氯

首先,考察了不同 Fe 含量的Pd-Fe/C双金属催化剂对 4-CP(图 5A)和 2,4-DCP(图 5B)的催化还原脱氯活性.由图 5 可知,针对 4-CP 和 2,4-DCP 的催化还原脱氯来说,在 0.5% Pd-0.5% Fe/C, 0.5%Pd-1.0%Fe/C和 0.5%Pd-1.5%Fe/C 等 3 个催化剂的催化下,4-CP 和 2,4-DCP 的转化率在 60 min 内都可以达到 100%. 而且, Pd-Fe/C 双金属催化剂的催化活性顺序为: 0.5% Pd-0.5% Fe/C > 0.5%Pd-1.0%Fe/C > 0.5%Pd-1.5%Fe/C > 0.5%Pd-0.25%Fe/C.因此,0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂对 4-CP 和2,4-DCP的还原脱氯具有最高的催化活性.这与催化剂比表面积较大,Pd、Fe 的分散性较好直接相关, 催化剂的表征结果也证明了这一点.

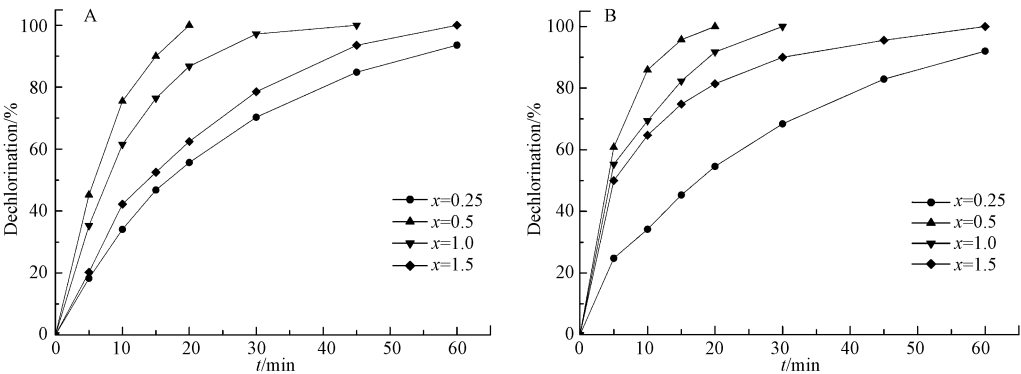


图 5 不同催化剂对 4-CP(A)和 2,4-DCP(B)的催化还原脱氯活性
Fig.5 Catalytic reductive dechlorination of 4-CP and 2,4-DCP over different catalysts

图 6 为不同 Fe 含量的Pd-Fe/C双金属催化剂对 4-CP(图 6A)和 2,4-DCP(图 6B)的催化还原脱氯过程中的 Cl⁻变化情况.由图 6 可知,在 4-CP 和 2,4-DCP 还原脱氯反应过程中,Cl⁻ 的浓度随时间的推移逐渐增大,而且 Cl⁻ 的浓度上升趋势与 4-CP 和 2,4-DCP 脱氯率的上升趋势一致.另外,还原脱氯体系中最 终 Cl⁻ 总量与 4-CP 或 2,4-DCP 的氯原子总量基本一致.这表明说明在 4-CP 和 2,4-DCP 的还原降解过程中发生脱氯生成 Cl⁻,且氯原子总量守恒.

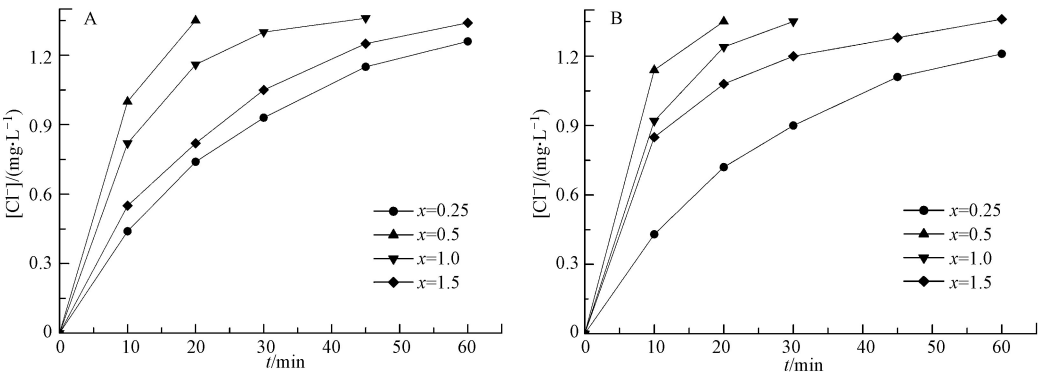


图 6 Pd-Fe/C催化对 4-CP(图 6A)和 2,4-DCP(图 6B)还原脱氯过程中的 Cl⁻变化情况
Fig.6 Change of Cl⁻ concentration during catalytic reductive dechlorination of 4-CP and 2,4-DCP over different catalysts

2.2.2 不同催化剂的催化氧化活性

由Pd-Fe/C催化剂催化 4-CP 和 2,4-DCP 还原脱氯-氧化反应过程(图 4)可知,4-CP 或 2,4-DCP 催化还原脱氯均完全转化为苯酚,因此催化剂的催化氧化活性即为苯酚进行催化氧化降解的活性.图 7 为不同的Pd-Fe/C 催化剂对苯酚进行催化氧化降解的活性.如图 7 所示,在 0.5% Pd-0.25% Fe/C、0.5%Pd-0.5%Fe/C、0.5%Pd-1.0%Fe/C 和 0.5%Pd-1.5%Fe/C 等 4 种催化剂的作用下,60 min 内苯酚的催化氧化转化率分别为:44.4%、54.3%、62.1%和 70.5%.因此,催化剂在催化苯酚氧化过程的活性随着 Fe 含量的增加而增大,但催化剂的活性仍不甚理想;即使在活性最好的 0.5%Pd-1.5%Fe/C 催化剂作用

下,苯酚的转化率也只能仅为 70.5%.这可能是由于催化还原脱氯后反应体系的 pH 不是类 Fenton 体系的最佳反应 pH 范围,因此,通过在催化还原脱氯反应后加酸调节 pH 来对 Pd-Fe/C 双金属催化剂的催化活性进行改善.

经典 Fenton 氧化的最佳 pH 值在 2.5—3.5 之间,因为在这个 pH 范围之内,Fe²⁺催化 H₂O₂能力最强,·OH 的产生速率也是最大的^[23].而将铁系固体催化剂负载到载体上成为负载型催化剂,这就形成了类 Fenton(Fenton-like)氧化体系^[24].类 Fenton 氧化体系解决了 Fenton 氧化适用 pH 范围较小的问题,将其扩大到了 2.0—6.0 左右,适用范围得到了很大提高.类 Fenton 氧化中,催化剂活性仍然是在酸性条件下较好.然而催化加氢脱氯反应后的溶液呈弱碱性,不是类 Fenton 氧化的适用 pH 范围,因此催化氧化过程的 Pd-Fe/C 催化剂的催化活性不甚理想.

针对这种情况,催化还原之后向反应体系中加入酸调节溶液至 pH = 5,研究调节溶液 pH 后不同 Pd-Fe/C 双金属催化剂对苯酚的催化氧化活性.由图 8 可见,加酸调节溶液 pH 值之后,再进行催化氧化过程,苯酚的转化率明显提高,在 0.5%Pd-0.25%Fe/C、0.5%Pd-0.5%Fe/C、0.5%Pd-1.0%Fe/C 和 0.5%Pd-1.5%Fe/C 等 4 个催化剂的催化下,苯酚的转化率在 60min 内分别为:80.6%、97.9%、97.6%和 98.9%.在 0.5%Pd-0.5%Fe/C、0.5%Pd-1.0%Fe/C 和 0.5%Pd-1.5%Fe/C 等 3 个催化剂的催化下,苯酚的转化率在 60 min 内都可以达到 97.5%以上.综合考虑几种催化剂的催化还原脱氯活性和催化氧化活性,0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂是这一系列催化剂中催化活性最好的.

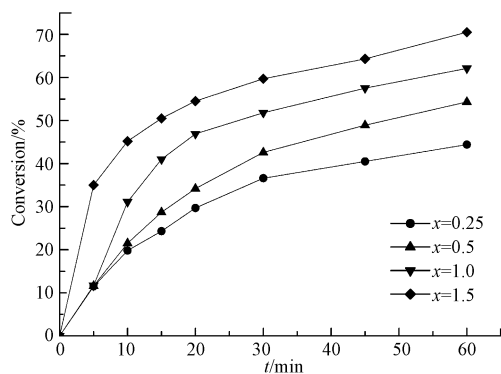


图 7 不同催化剂对苯酚的催化氧化活性

Fig.7 Catalytic oxidation of phenol over different catalysts

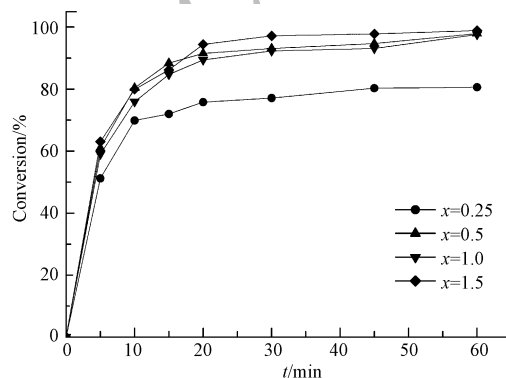


图 8 调节溶液 pH 后不同催化剂的催化氧化活性

Fig.8 Catalytic oxidation of phenol over different catalysts after pH of solution adjusted

2.2.3 催化剂重复使用

图 9 为 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂对 2,4-DCP 降解的重复使用.在第一次实验结束后,通过离心将催化剂分离出来,再加入新的 2,4-DCP,进行第二次反应,以此类推.由图 9 可见,第一次实验过程中催化还原脱氯活性高达 100%,催化氧化活性也达到了 98%.但是到第二次实验时,无论是催化剂的催化还原活性还是催化氧化活性都出现了较大幅度的降低.而到第三次实验时,催化剂的活性已经相对较低.因此,虽然 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂对 2,4-DCP 的还原脱氯-氧化联合处理有比较好的催化效果,然而催化剂的稳定性仍有待于进一步提高.

为了探究催化剂失活的原因,对反应中 Pd 和 Fe 的流失进行了测定,测定 Pd 和 Fe 流失的实验为先进行 20 min 的催化还原脱氯,加酸调节 pH 后再进行 60 min 的催化氧化.图 10 为 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂连续催化实验过程中 Pd 和 Fe 的流失率.由图 10 可见,第一次催化还原-氧化过程中,在最初 20 min 的催化还原脱氯过程中 Fe 和 Pd 的流失率分别为 3.24%和 0.01%;而在催化氧化过程中 Fe 和 Pd 的流失率分别达到 34.6%和 5.75%.而在第二次和第三次催化还原-氧化过程中,Fe 仍有较大量的流失率,分别为 26.45%和 24.14%;Pd 也持续流失,分别为 4.21%和 4.15%.因此,在连续实验的催化氧化过程中, Pd 和 Fe 均有较大的流失,这是催化剂失活的主要原因.另外,部分 Pd 和 Fe 在氧化过程中可能被氧化成为了高价态的氧化物,这也是导致催化剂失活的原因之一.

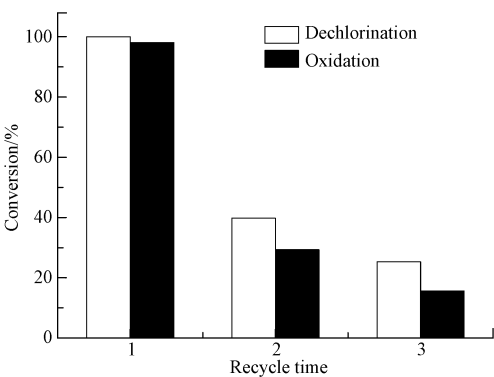


图 9 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂对 2,4-DCP 降解的重复利用

Fig.9 Repeated remediation of 2,4-DCP over 0.5%Pd-0.5%Fe/C catalyst

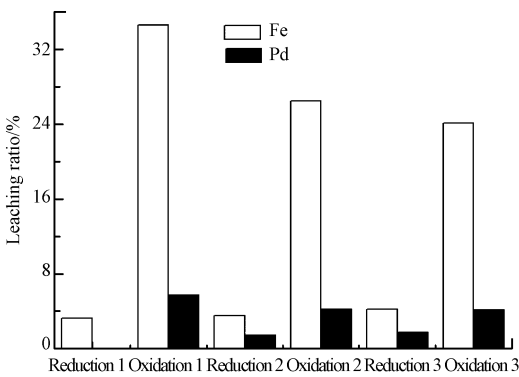


图 10 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂连续催化 2,4-DCP 反应过程中 Pd 和 Fe 的流失

Fig.10 Loss of Pd and Fe in 0.5%Pd-0.5%Fe/C catalyst for the catalytic reaction of 2,4-DCP

为了增强 Pd、Fe 与载体的相互作用,减少 Pd、Fe 在反应中的流失,对载体进行了处理:活性炭用 5%wt HNO₃溶液在 373K 搅拌回流 1 h,洗去活性炭上残留的各种金属离子,用蒸馏水滤洗至中性,然后加蒸馏水煮沸,过滤,用蒸馏水洗涤,重复上述操作直到滤液接近中性,383 K 烘干备用。

随后,考察了活性炭经过预处理之后制备的 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化 2,4-DCP 还原脱氯的活性,结果见图 11.从图 11 可以看出,活性炭经预处理后制备的催化剂的活性要高于活性炭未处理时制备的催化剂的活性.这是因为,活性炭处理后,使得 Pd、Fe 与载体的相互作用力增强,减少了活性组分的流失,保证了催化剂的高活性。

为了进一步确定 HNO₃预处理对催化剂稳定性的影响,又进一步研究了 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂对 2,4-DCP 降解的重复使用.由图 12 可见,第一次联合处理过程中催化还原脱氯活性高达 100%,催化氧化活性达到了 98.5%.第二次以及第三次联合处理时,催化剂的催化还原活性以及催化氧化活性虽然出现部分降低,但降低幅度比未经 HNO₃处理时低很多,第三次处理过程中苯酚催化氧化率仍能达到 62.0%以上,即经过 HNO₃预处理的催化剂稳定性较未处理高很多。

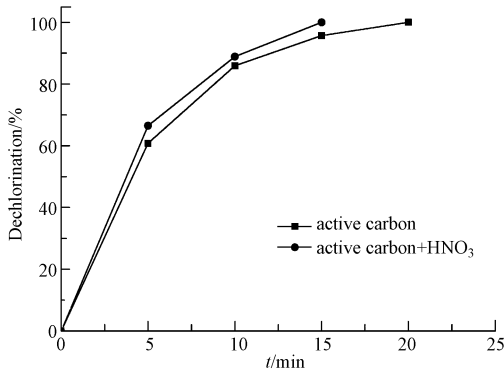


图 11 活性炭预处理对 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化 2,4-DCP 还原脱氯的影响

Fig.11 Effect of activated carbon pretreatment on catalytic reductive dechlorination of 2,4-DCP over 0.5%Pd-0.5%Fe/C

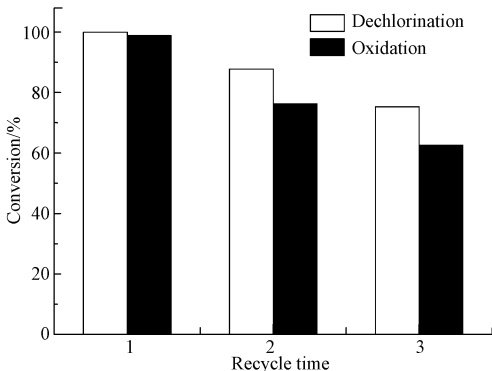


图 12 活性炭预处理对 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化 2,4-DCP 还原脱氯-氧化降解的影响

Fig.12 Effect of activated carbon pretreatment on repeated remediation of 2,4-DCP over 0.5%Pd-0.5%Fe/C

同时,对反应中 Pd 和 Fe 的流失进行了测定,测定 Pd 和 Fe 流失的实验设计为先进行 20 min 的催化还原脱氯,加酸调节 pH 后再进行 60 min 的催化氧化.图 13 为预处理后的 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂第一次实验过程中 Pd 和 Fe 的流失.由图 13 可见,第一次催化还原-氧化过程中,在最初 20 min 的催化还原脱氯过程中 Fe 和 Pd 的流失率分别为 1.5%和 0.002%;而在催化氧化过程中 Fe 和 Pd 的流失量分

别达到 8.88% 和 1.26%。而在第二次和第三次催化还原-氧化过程中, Fe 的流失率有一定的增加, 分别为 12.65% 和 14.27%; Pd 的流失量也有明显的增加, 分别为 2.21% 和 3.47%。因此, 虽然在第一次实验的催化氧化过程中, Pd 和 Fe 的流失率明显降低, 但在第一次实验的催化氧化过程中, Pd 和 Fe 的流失率仍会有一定程度的升高。这是由于活性炭处理后, 使得 Pd、Fe 与载体的相互作用力增强, 减少了活性组分的流失, 提高了催化剂的稳定性。然而 Pd-Fe/C 催化剂的活性依然会降低, 这可能是由于 Pd 和 Fe 的部分流失, 另外 Pd 和 Fe 在氧化过程中可能被氧化成为了高价态的氧化物而导致部分催化剂地失活, 具体原因仍有待于进一步研究。

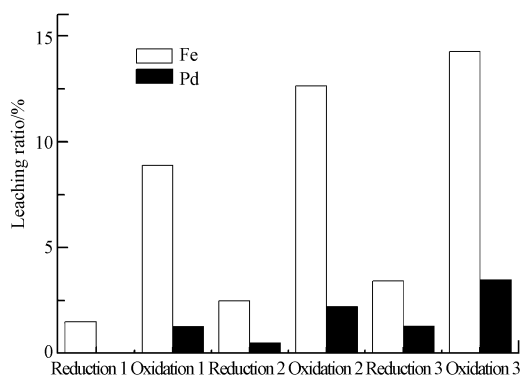


图 13 活性炭预处理对 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂催化 2,4-DCP 反应过程中 Pd 和 Fe 流失的影响

Fig.13 Effect of activated carbon pretreatment on the loss of Pd and Fe in 0.5%Pd-0.5%Fe/C catalyst for the catalytic reaction of 2,4-DCP

3 结论 (Conclusion)

根据氯酚降解中催化还原脱氯和催化氧化的特点, 选择催化还原中活性最好的 Pd 和催化氧化中应用最为广泛的类 Fenton 体系制备了复合型催化剂——负载型 Pd-Fe/C 催化剂, 通过表征发现 0.5%Pd-0.5%Fe/C 催化剂中活性金属组分 Pd 和 Fe 在载体表面分散性最好, 催化剂比表面积达到 $718.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在温和条件下, 以水作为反应介质, 实现了 4-氯苯酚 (4-CP) 和 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 在 Pd-Fe/C 催化剂催化下的还原脱氯-氧化连续降解。在此基础上, 进一步通过活性炭预处理方法, 提高了负载型 Pd-Fe/C 催化剂的活性, 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; 之后加酸调节 $\text{pH}=5$, 60 min 内可以苯酚被彻底降解为 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。

参考文献 (References)

- [1] 吴斌, 方艳芬, 任慧君, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解 2,4-DCP 的活性及机理[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1484-1491.
WU B, FANG Y F, REN H J, et al. Activity and mechanism of photocatalytic degradation for 2,4-DCP over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1484-1491 (in Chinese).
- [2] MA X X, LIU Y, LI X Q, et al. Water: the most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 351-359.
- [3] KEANE M A. A review of catalytic approaches to waste minimization: case study - liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(11): 1211-1222.
- [4] OLANIRAN A O, IGBINOSA E O. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes[J]. Chemosphere, 2011, 83(10): 1297-1306.
- [5] MOLINA C B, PIZARRO A H, CASAS J A, et al. Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149: 330-338.
- [6] 王小波, 唐鹏, 丁聪, 等. 氮掺杂石墨烯高效移除水中 4-氯苯酚[J]. 环境化学, 2017, 36(12): 2641-2649.
WANG X B, TANG P, DING C, et al. Efficient removal of 4-chlorophenol in water by nitrogen doped reduced graphene oxide [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2641-2649 (in Chinese).
- [7] NOWAK A, MROZIK A. Degradation of 4-chlorophenol and microbial diversity in soil inoculated with single *Pseudomonas* sp. CF600 and

- Stenotrophomonas maltophilia KB2[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 215: 216-229.
- [8] CHO S Y, KWEAN O S, YANG J W, et al. Identification of the upstream 4-chlorophenol biodegradation pathway using a recombinant monooxygenase from *Arthrobacter chlorophenolicus* A6[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 1800-1807.
- [9] CHEN M, XU P, ZENG G M, et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs[J]. Biotechnology Advances, 2015, 33(6): 745-755.
- [10] PENG Y Q, CHEN J H, LU S Y, et al. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 292: 398-414.
- [11] IKE I A, LINDEN K G, ORBELL J D, et al. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 651-669.
- [12] LIU Y, FAN Q, LIU Y L, et al. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol using H_2O_2 in situ generated by Zn-Fe-CNTs composite[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 214: 252-260.
- [13] 邓曹林, 王京刚, 王颖, 等. 石墨烯改性 Al-MCM-41 介孔分子筛负载铁芬顿催化剂降解苯酚[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1185-1192.
- DENG C L, WANG J G, WANG Y, et al. Fenton catalytic degradation of phenol by using iron-loaded graphene modified mesoporous Al-MCM-41 catalyst[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1185-1192 (in Chinese).
- [14] DUAN J T, ZHU H, XU F Y, et al. A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu/Fe bimetallic system[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 282-288.
- [15] JADBABAEI N, YE T, SHUAI D M, et al. Development of palladium-resin composites for catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 576-586.
- [16] 张云飞, 杨波, 张鸿, 等. EDTA 对 Al-Ni 合金脱氯降解水体中 2-氯酚的影响[J]. 环境化学, 2014, 33(7): 1155-1160.
- ZHANG Y F, YANG B, ZHANG H, et al. Effect of EDTA addition on dechlorination of 2-chlorophenol with Al-Ni alloy particles[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7): 1155-1160 (in Chinese).
- [17] KEANE M A. Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions[J]. Chemcatchem, 2011, 3(5): 800-821.
- [18] VENNY, GAN S Y, NG H K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 213: 295-317.
- [19] BABU N S, LINGAIAH N, KUMAR J V, et al. Studies on alumina supported Pd-Fe bimetallic catalysts prepared by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 367: 70-76.
- [20] ZHAO M, ABE K, YAMAURA S, et al. Fabrication of Pd-Ni-P metallic glass nanoparticles and their application as highly durable catalysts in methanol electro-oxidation[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(2): 1056-1061.
- [21] 周世伟, 马宣宣, 刘苏静, 等. 水介质中催化剂 Raney Ni 催化 2-氯酚加氢脱氯[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 73-76.
- ZHOU S W, MA X X, LIU S J, et al. Raney Ni-catalyzed hydrodechlorination of 2-chlorophenol in aqueous solutions[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(1): 73-76 (in Chinese).
- [22] ZHOU S W, QIAN Z Y, SUN T, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite[J]. Applied Clay Science, 2011, 53(4): 627-633.
- [23] 武坤, 窦鸿涛, 王莉萍. Fenton 及类 Fenton 氧化法处理含能化合物废水技术进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(2): 56-65.
- WU K, DOU H T, WANG L P. Technical progress in treatment of wastewater containing energetic compounds by using Fenton and Fenton-like methods[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, 13(2): 56-65 (in Chinese).
- [24] LUO M L, BOWDEN D, BRIMBLECOMBE P. Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 85: 201-206.