

多孔钛板负载 Pd 阴极电催化加氢还原水中五氯酚

范经华¹, 范彬^{1*}, 张忠国¹, 陈朝阳¹, 鹿道强¹, 吴恒志², 曲丹¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 台州市建设规划局, 台州 318000)

摘要:研究了以多孔钛板负载钯作为阴极, 通过电催化加氢还原水中五氯酚的脱卤效果和主要影响因素. 实验表明, 五氯酚电催化加氢的主要产物为苯酚和游离态 Cl^- . 其中 Cl^- 生成量可达到理论值, 实现完全脱卤, 苯酚的转化率达 90% 以上. 随着 PCP 浓度的降低, 电流效率下降, 降解单位重量 PCP 的能耗增加. 回路中电流强度对脱卤的电流效率和能耗影响很大, 300mA 时效果最佳. 与电流相比, 水溶液中 pH 和循环流速对脱卤效果的影响有限. 结果表明, 多孔钛板负载金属钯电催化反应器可有效地对五氯酚加氢脱卤, 电流效率高, 能耗低, 并且操作简单, 适用范围广.

关键词:多孔钛; 钯催化剂; 五氯酚; 电催化加氢脱卤

中图分类号:X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)08-1586-05

Electrochemical Hydrodehalogenation of Pentachlorophenol in Aqueous Solution by Porous Titanium Loaded Pd Cathode

FAN Jing-hua¹, FAN Bin¹, ZHANG Zhong-guo¹, CHEN Zhao-yang¹, LU Dao-qiang¹, WU Heng-zhi², QU Dan¹

(1. SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Taizhou Building and Planning Bureau, Taizhou 318000, China)

Abstract: A study on electrochemical hydrodehalogenation of pentachlorophenol in aqueous solutions was conducted on porous titanium loaded Pd cathode and the operational parameters were investigated. Chloride ions and phenol is the main products analyzed by GC-MS. Up to 100% electrochemical hydrodehalogenation can be achieved with more than 90% conversion to phenol. The result showed that current in the circle play the most important role of dehalogenation while the best parameter is 300mA in this study. Compared to current, the effect of pH value and flow rate on the current efficiency and energy consumption of dehalogenation is limited. Complete dehalogenation, high current efficiency, low energy consumption and operational convenience confirm the feasibility of this method.

Key words: porous titanium; palladium; pentachlorophenol; electrochemical hydrodehalogenation

氯酚类物质, 特别是五氯酚(PCP)及其盐类作为广谱抗生素自 1920 年以来被广泛应用于农业、工业以及公用卫生事业. 此类物质有剧毒, 性质稳定, 能抑制生物代谢过程中的氧化磷酸化作用, 造成人及动物中枢神经系统、肝和肾的损害, 属于优先控制污染物. 据估计, 世界范围内每年大约生产 200 000t 氯酚类物质, 存在于木材防腐剂、杀虫剂、除草剂和杀菌消毒剂中, 而且是毒性更大的多氯联苯-*p*-二噁啉的前驱物之一. 随着这类污染物在自然界的不断积累, 对人累威胁也在不断加深. 氯代有机物的毒性主要是由于氯原子的引入, 因为氯原子具有较高的电负性, 随着氯取代基的增多, 发生亲电反应的难度增加, 其生物降解性大大降低. 所以如果能将其中的氯原子以 Cl^- 的形式脱掉, 就可以有效地降低其毒性. 近年来发展起来的催化加氢脱卤技术为水中卤代有机物的处理提供了一种新的途径, 即采用化学还原法脱除卤代有机物中的卤元素, 使其变成离子, 卤代有机物变成母体烃类, 以达到无

毒或低毒的目的^[1,2]. 初步认为其机理是卤代有机物靠作用力很强的 Pd—Cl 键被吸附到钯的表面上, 还原剂再与卤代有机物作用取代氯. 然而作为还原剂最常用的氢气在常压下溶解度小, 使用中的安全性不佳, 同时这种方法也存在降解不彻底和需用较多贵金属等缺点.

近年来应用电化学催化脱卤技术设计简易方便、经济高效受到世界各国研究人员的关注, 并成为水处理技术研究领域的前沿课题^[3,4]. Cheng 等人利用碳纸及石墨负载 Pd 催化剂在 0.05 mol/L 乙酸-乙酸钠溶液中进行了对氯酚的电催化脱卤研究^[5]. 体积为 25.0mL, 浓度 153mg/L 的对氯酚 15h 以后可实现完全脱卤, 电流效率在 1% 左右. 随后 H. Cheng 等人又针对不同电极材料, 包括 Pd/Ti, Pd/

收稿日期: 2005-05-31; 修订日期: 2005-06-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA649120)

作者简介: 范经华(1979~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境水化学.

* 通讯联系人

Ni, Pd/Fe, Pd/C 等, 进行一系列试验, 比较了不同反应条件下各种电极的优劣^[6,7].

电极材料和电极表面的性质对电催化加氢脱卤的影响很大, 目前的电催化脱卤研究仍处于实验室研究阶段, 电流效率不高, 能耗较大. 本文研究了以多孔钛板负载的 Pd 为阴极的电化学反应器对水中 PCP 的脱卤效果, 初步讨论了 PCP 初始浓度、pH 值、电流强度、对流传质等对催化活性的影响.

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示. 选用 2 块由北京有色金属研究总院提供型号 DTB-3 的多孔钛板, 直径 10cm, 厚 0.5cm, 平均孔径 10 到 20 μ m, 比表面积约为 40m². 以其中 1 块为阳极, 另 1 块采用浸渍法负载金属 Pd 作为阴极. 电极的制备如下: ①将多孔钛板浸渍于 [Pd(OAc)₂]₃ (化学纯) 的混合溶液, 48h 后取出, 室温下晾干; ②在 573K 下培烧 2h 后, 冷却至室温; ③在 NaBH₄ 溶液中还原, 然后反复用蒸馏水清洗后干燥. 经计算钛板上金属 Pd 的负载量约为 0.02g.

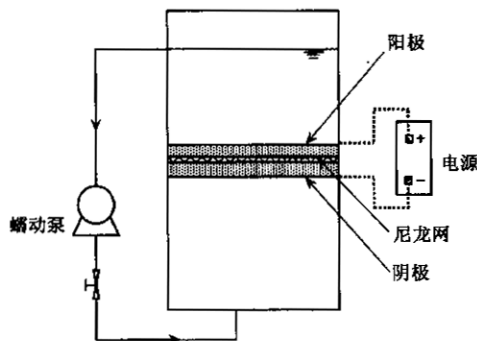


图 1 电催化 PCP 加氢脱卤反应器示意图

Fig.1 Schematic sketch of the cell for electrochemical hydrodehalogenation of PCP

反应器为圆柱状, 沿横截面放置电极板, 以一片厚度约 0.5mm 的尼龙网将 2 电极板分隔. 分别将阴极和阳极与直流电源 (WYK3020, 扬州金通电子有限公司) 的 + 极和 - 极连接, 反应时的槽压采用万用表 (A830L, 深圳市山创仪器仪表有限公司) 测量, 反应时的电流强度采用回路上串联的数字电流表 (DM3A-DA2 型, 东崎电器公司) 测量. 装置运行时为封闭循环, 水流自下而上, 利用蠕动泵 (Model 7519-20, Cole-Parmer Instrument Company) 实现水流的循环. 定时取样, 以脱卤效果、电流效率以及能

耗为评价指标. 试验以去离子水配制 PCP 溶液, 装置内总保有水量为 2 000 mL, 每次取样 5 mL 测量 Cl⁻, 忽略取样对反应溶液体积的影响.

1.2 分析方法

脱卤效果以反应生成氯离子量计, 氯离子浓度采用电位滴定法测量^[8]. 测量电极由氯离子电极 (上海康仪仪器有限公司) 与参比电极 (217 双盐桥饱和甘汞电极, 上海康仪仪器有限公司) 组成, 测量范围 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L, 测定前用 HNO₃ 将 pH 值调至 2~2.5, 加入 KNO₃ 将离子强度调节至 4, 采用 KCl 标准溶液标定.

反应过程中采用 Agilent 6890 GC 和 5973 MSD 分析 PCP 及其降解产物, 采用 HP-5 MS 色谱柱 (60m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m). 水样用 143mm 直径的 APFF 玻璃纤维滤膜 (Millipore, USA) 过滤后, 用 HLB 固相萃取柱 (6 mL, 500mg, WATERS 公司) 进行固相萃取. 仪器运行条件: 进样口温度 280 $^{\circ}$ C, 检测器温度 280 $^{\circ}$ C. 恒流 1 mL/min, 进样量 1 μ L. 程序升温: 柱温初始 100 $^{\circ}$ C (保持 6min), 以速率 25 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C (15min), 速率 20 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C (5min); 载气用高纯 N₂. 定性测量采用 SCAN 模式, 扫描范围 (m/z) 50~400, 定量测定采用 SIM 模式.

分析所用试剂均为分析纯.

1.3 主要参数的计算方法

电解反应的电流效率可表示为:

$$\phi = m \times 2 \times F / q$$

式中, m 表示 Cl⁻ 生成的摩尔数, 2 表示生成 1 mol Cl⁻ 需要 2 mol 电子, F 为法拉第常数 (96 500 C/mol), q 表示反应中转移的总电量.

能耗以降解单位质量的 PCP 所需的能量计:

$$E = (10 \times F \times V / \phi) / M$$

式中, 10 表示降解 1 mol PCP 需要 10 mol 电子, V 表示电解反应时槽压, M 表示 PCP 的摩尔质量.

2 结果与分析

2.1 脱卤效果随电解时间的变化

控制循环流速 10 cm³/min, 电流保持在 300 mA 不变, 在 0.05 mol/L K₂SO₄ 溶液中, 对初始 PCP 浓度 1 mmol/L 的原水进行电解实验, PCP 和生成的苯酚及游离态 Cl⁻ 的浓度的时间曲线如图 2 所示. 经电位滴定法测量, 7h 后 Cl⁻ 浓度已达到理论最大值. 在实验误差范围内, 可认为 PCP 已实现完全脱卤. 经气相色谱-质谱联用分析处理水, 发现出水中

PCP 的降解量与 Cl^- 的生成量相当,在实验过程中通过 GC-MS 未检测出氯酚类的中间产物,苯酚的转化率达 93.2%。结果表明苯酚为此电解反应中 PCP 的唯一主要还原产物,印证了电催化加氢脱卤反应器的可行性。从图 3 可以看出,随着电解反应的进行,电流效率下降,降解单位重量 PCP 的能耗增加。5h 后,PCP 被降解达 95% 以上,电流效率下降到 34%,能耗上升至 11.8 $(\text{kW}\cdot\text{h})/\text{kg}$ 。在以下的有关电解反应影响因素的讨论中,均选择反应 5h 后的电流效率和能耗。

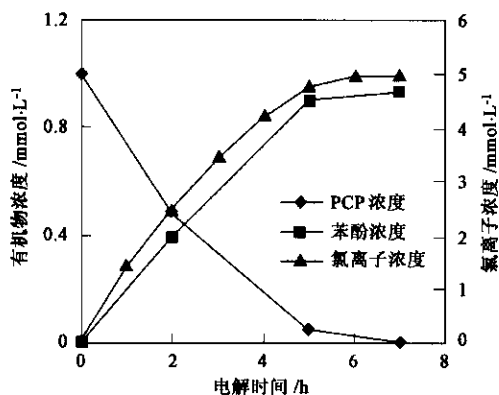


图 2 电催化加氢 1 mmol/L PCP 的降解曲线

Fig. 2 Concentration profiles of reactant and product during electrochemical hydrodechlorination of 1 mmol/L PCP

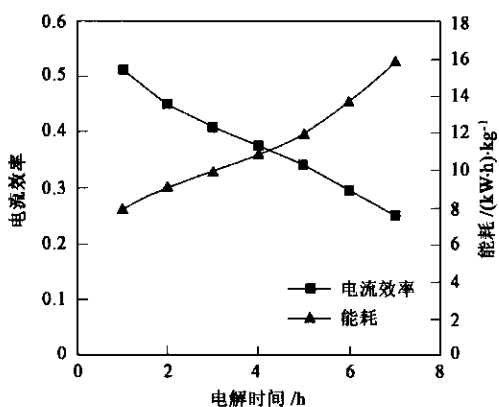


图 3 电解时间对电流效率和能耗的影响

Fig. 3 Effect of electrolysis time value on current efficiency and energy consumption

2.2 初始浓度的影响

在电流强度 300mA、溶液初始 pH7.3、流速 100 cm^3/min 的条件下, PCP 的初始浓度对电流效率和能耗的影响很大,试验结果见图 4。当进水 PCP 浓度降为 0.1 mmol/L 和 0.5 mmol/L 时,与浓度 1 mmol/L 时相比,在相同的反应时间内电流效率有很

大下降。继续增加浓度 (2 mmol/L) 对电流效率和能耗的影响趋小。很明显, PCP 浓度的提高,增加了反应基质在电极表面的吸附占位,加快了反应速度,电流效率提高,降解等量污染物的能耗相应降低。

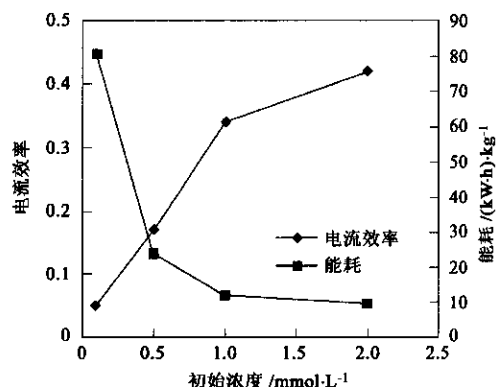


图 4 PCP 初始浓度对电流效率和能耗的影响

Fig. 4 Effect of PCP concentration on current efficiency and energy consumption

2.3 电流强度的影响

循环流速 100 cm^3/min 的条件下,在 0.05 mol/L K_2SO_4 溶液中,依次将回路中的电流强度分别定在 100 mA, 200 mA, 300 mA, 400 mA, 考察对初始浓度 1 mmol/L 的 PCP 的脱卤效果。反应 5h 后的电流效率和能耗情况如图 5 所示。电流效率和能耗随电流的升高而相应增加和降低, 300mA 时电流效率最高达 34%, 降解单位重量 PCP 能耗最低 11.8 $(\text{kW}\cdot\text{h})/\text{kg}$; 继续升高电流, 电流效率下降, 能耗升高至 400 mA 时, 分别为 26% 和 17.2 $(\text{kW}\cdot\text{h})/\text{kg}$, 同时观察发现阴阳电极表面均有大量的气泡产生。

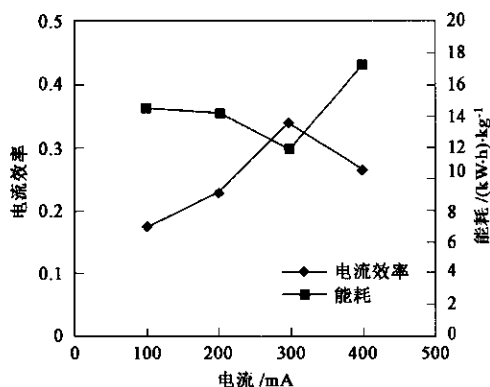


图 5 电流对电流效率和能耗的影响

Fig. 5 Effect of current on current efficiency and energy consumption

2.4 循环流速的影响

图 6 反映了在初始浓度为 1 mmol/L 时不同循

环流速下溶液中脱卤情况. 实验中发现, 在如图 6 所示的 4 种流速下, 反应的总电流和能耗流速随循环流速的增加有所增加, 在接近 100 mL/min 时达到最佳, 继续增加循环流速, 电流效率和能耗基本不变.

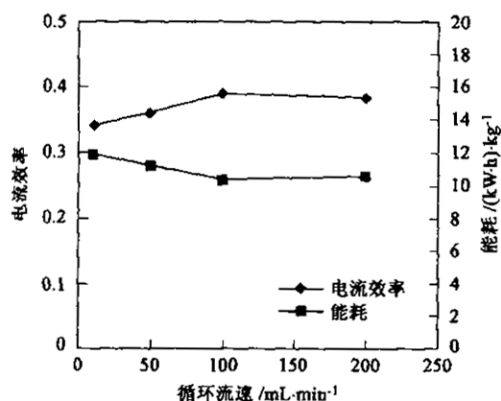


图 6 循环流速对电流效率和能耗的影响

Fig. 6 Effect of flow rate on current efficiency and energy consumption

2.5 初始 pH 的影响

考察了循环流速 10 cm³/min, 电流密度 300 mA 时, 不同溶液初始 pH 下的脱卤情况. 采用 H₂SO₄ (分析纯) 和 KOH (优级纯) 调节原水的 pH 值, 并加入 K₂SO₄ 使溶液的离子强度一致. 电解实验结果如图 7 所示, 溶液不同初始 pH 对 PCP 降解影响并不明显. 需要指出的是, 与电化学催化试验不同, 在化学催化实验中, 电解液的组成及 pH 对卤代酚类物质的加氢脱卤效果影响明显^[9].

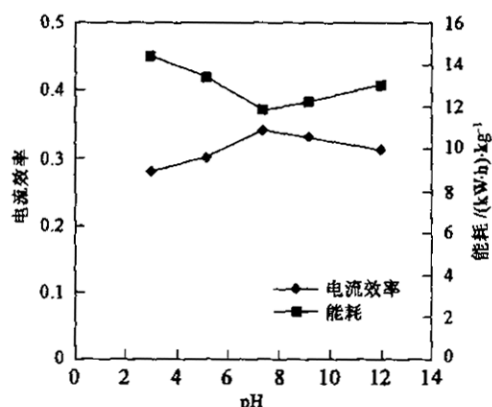


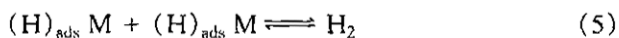
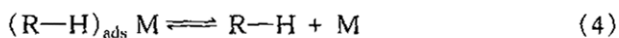
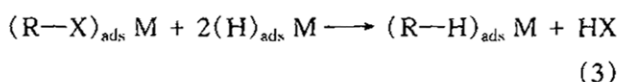
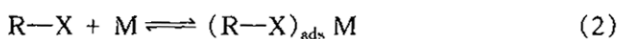
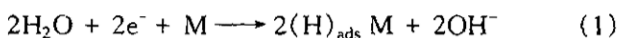
图 7 pH 对电流效率和能耗的影响

Fig. 7 Effect of pH value on current efficiency and energy consumption

3 讨论

C—Cl 键的电催化加氢机理可以用方程式(1)

~(4)表示^[5], 方程式(5)为阴极的析氢副反应.



式中, M 表示金属表面, ()_{ads} 表示催化电极表面吸附的反应物质或反应产物. 首先, 阴极电解水解生成的氢以原子形式吸附在阴极表面(式 1), 同时 PCP 从溶液内部被吸附至阴极表面(式 2), 然后二者在活性位点上发生了化学催化加氢反应(式 3), 即吸附在 Pd 表面的氢原子与吸附的底物反应, 最后为反应产物酚和 HCl 从阴极表面解吸进溶液中(式 4).

PCP 浓度的增加, 增加了反应基质在电极表面的吸附占位, 与低浓度相比提高了脱卤速率, 同时提高电流效率和降低能耗, 说明在本试验中, PCP 由溶液内部向电极表面的吸附过程是整个脱卤反应的速度控制步骤. 提高循环流速对脱卤反应的促进作用可能也是基于上述原因. 随着循环流速的提高, 溶液内部的对流传质速度增加, 促进了 PCP 向电极表面的吸附; 当传质速度转而成为电极表面层流层内的扩散传质所控制时, 进一步增加循环流速对反应速度则没有显著的影响.

当溶液中 PCP 浓度一定时, 随着电流的升高, (H)_{ads} 的浓度增加, 一方面, 如式 3 所示促进加氢反应的进行, 另一方面, 如式(5)所示, 也促进了析氢副反应的进行. 开始时, 随电流的升高, 脱卤反应的电流效率的增加, 说明此时脱卤反应的速度的增加快于析氢反应的速度的增加; 随着电流的进一步升高, 脱卤反应的速度达到最大, 此时表面增加的 (H)_{ads} 都通过式(5)转化为氢气析出, 表现为脱卤反应电流效率的降低或能耗的升高.

在电催化反应中, (H)_{ads} 的浓度主要由发生电化学反应时的电流或电压调节. 电极作为一种非均相催化剂既是反应场所, 又是电子的供-受场所, 即电极同时具有催化化学反应和使电子迁移的双重功能. 在电催化反应过程中, 电极对参加电化学反应的分子或离子具有明显的活化作用, 使反应所需的活化能大大降低. 因此本研究中, 多孔钛板阴极负载钯催化剂对 PCP 有良好的催化加氢脱卤效果. 在电催化条件下的加氢脱卤反应与常规化学催化的加氢脱卤反应有所不同. pH 对常规化学催化加氢脱卤反应

有显著影响,而在本研究中对脱卤效果的影响不太明显,确切的原因还有待进一步研究.

4 结论

采用多孔钛板负载钯作为阴极,利用电化学反应器可以对水中的 PCP 实现彻底的加氢脱卤.随着电解反应的进行,电流效率下降,降解单位重量 PCP 的能耗增加.5h 后,2 000 mL PCP 被降解达 95% 以上,电流效率 34%,能耗 11.8 (kW·h)/kg. 在一定的 PCP 浓度下,回路中电流强度对脱卤的电流效率和能耗影响很大,300mA 时效果最佳.循环流速的提高对脱卤效果有一定的促进作用,接近 100 mL/min 时达到最佳.与电流相比,水溶液中 pH 对脱卤效果的影响有限.实验结果表明,利用多孔钛板负载金属钯电催化反应器,选择合适的反应参数,可有效地对 PCP 进行加氢脱卤,并且操作简单,适用范围广.

参考文献:

- [1] 全燮,刘会娟,杨凤林,等.二元金属体系对水中多氯有机物的催化还原脱氯特性[J].中国环境科学,1998,18(4):333~336.
- [2] 康汝洪,马江华,何书美,等.高聚物负载型双金属催化剂催化氢转移有机卤化物脱卤[J].催化学报,2000,21(2):105~108.
- [3] Kulikov S M, Plekanov V P, Tsyganok A I, *et al.* Electrochemical reduction dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes[J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(4): 527~531.
- [4] Chen G, Wang Z, Xia D. Electrochemically codeposited palladium/molybdenum oxide electrode for electrocatalytic reductive dechlorination of 4-chlorophenol[J]. *Electrochem. Commun.*, 2004, 6: 268~272.
- [5] Cheng I F, Fernando Q, Korte N. Electrochemical Dechlorination of 4-Chlorophenol to Phenol[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1074~1078.
- [6] Cheng H, Scott K, Christensen P A. Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions I [J]. *Electrochem. J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(2): 17~24.
- [7] Cheng H, Scott K, Christensen P A. Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions II [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(2): 25~29.
- [8] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.185~187.
- [9] Guang Yuan, Keane M A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 225: 510~522.