

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气CH ₄ 和CO在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为MUCT工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中PCNs的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用PCR-DGGE分析未开发油气田地表微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与AMF群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)
《环境科学》征稿简则(7)	
《环境科学》征订启事(19)	
信息(47,70,202,304)	

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究

张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣*

(南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京 210046)

摘要: 分别采用沉淀-沉积法和浸渍法合成了 Pd/TiO₂ 催化剂,采用透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)对材料进行了表征,并对2,4-二氯酚的催化加氢脱氯反应进行了研究. 结果表明,2种方法制备的催化剂在加氢脱氯反应中均具有较好的效果,沉淀-沉积法制备的催化剂活性更高,当反应物初始浓度为 3.11 mmol·L⁻¹, pH 为 12, 催化剂用量为 50 mg 时,45 min 内2,4-二氯酚可以完成脱氯过程. 酸性条件有利于反应的进行. 当催化剂用量在 15~80 mg 时,反应初活性没有明显变化,因此催化反应过程不受传质阻力的影响. 当反应物初始浓度在 0.62~3.11 mmol·L⁻¹ 时反应初活性随浓度的提高显著增加,但进一步增加反应物的浓度时初活性没有明显提高,因此2,4-二氯酚在催化剂上的加氢脱氯行为符合 Langmuir-Hinshelwood 模型,表明2,4-二氯酚的加氢脱氯受表面吸附所控制.

关键词: Pd/TiO₂; 2,4-二氯酚; 加氢脱氯; 沉淀-沉积法; 浸渍法; Langmuir-Hinshelwood 模型

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0088-06

Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO₂

ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, WAN Hai-qin, WAN Yu-qiu, ZHENG Shou-rong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Pd/TiO₂ catalysts were prepared by the deposition-precipitation and impregnation methods, and were further characterized by TEM, XRD and ICP-AES. The liquid catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over the catalysts was investigated. It is demonstrated that despite catalyst prepared by deposition-precipitation method exhibits higher activity than that synthesized from impregnation method, both catalysts show good performance in hydrodechlorination process. When initial concentration of the reactant was 3.11 mmol·L⁻¹, pH was 12 and amount of catalyst used was 50 mg, hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol was completed within 45 min. Acidic condition facilitates hydrodechlorination process. The initial activity was not significantly influenced when the amount of catalyst used varied between 15-80 mg, which proves that mass transport limitation exerts little impact on hydrodechlorination reaction. Finally, the initial activity sharply enhanced with the increase of initial concentration of 2,4-dichlorophenol when the concentration was in the range of 0.62-3.11 mmol·L⁻¹ while it almost remained constant with further increasing the initial concentration. Therefore, the catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/TiO₂-DP follows the Langmuir-Hinshelwood model, indicating that the catalytic hydrodechlorination is controlled by 2,4-dichlorophenol adsorption.

Key words: Pd/TiO₂; 2,4-dichlorophenol; hydrodechlorination; deposition-precipitation; impregnation; Langmuir-Hinshelwood model

氯酚(chlorophenols, CPs)是环境中常见的污染物,其中2,4-二氯酚(2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP)是农药2,4-D合成中不可缺少的原料^[1],具有强急性毒性和潜在危害性,USEPA早在1977年就将其列为优先控制污染物,WHO^[2,3]也明确规定了饮用水中2,4-二氯酚的浓度不得超过0.1 μg·L⁻¹.

酚类物质的处理方法主要有吹脱^[4]、生化处理^[5,6]、吸附^[7,8]和催化氧化技术^[9]. 但由于2,4-二氯酚的独特性质,这些传统的处理技术往往不易获得满意的处理效果^[10]. 催化加氢脱氯(hydrodechlorination, HDC)是近年来人们关注最多的技术之一. 催化加氢脱氯是指通过催化剂向氯酚提供活性氢,利用活性氢取代氯酚中的氯原子完成脱氯并生成氯化氢的过程^[11,12]. 相对于其他处理技

术,加氢脱氯具有反应条件温和(常温常压下即可进行)、不产生NO_x、SO₂和二噁英等二次污染物、适用于较宽的浓度范围等优点,同时还可以避免破坏苯环结构,有望在处理化工废水的同时实现污染物的资源化再利用^[13,14]. TiO₂是一种常见的工业原料,应用广泛,但目前催化加氢脱氯催化剂常以碳基材料和Al₂O₃为载体^[14,15],对以TiO₂为载体的催化剂在加氢脱氯反应中的研究较少.

为了解以TiO₂为载体的催化剂在加氢脱氯反应中的效果,本研究以商品氧化钛(Degussa P25)为

收稿日期: 2011-02-27; 修订日期: 2011-04-20

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NECT-08-0277)

作者简介: 张寅(1986~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境催化技术.

* 通讯联系人, E-mail: srzheng@nju.edu.cn

载体,经沉淀-沉积法和浸渍法制备了 Pd/TiO₂ 负载型催化剂,对比了 2 种催化剂在 2,4-二氯酚加氢脱氯反应中的效果,并探讨了反应条件对用沉淀-沉积法制备的催化剂活性的影响. 结果表明, Pd/TiO₂ 在含氯酚废水的处理中具有良好的应用前景.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备与表征

用沉淀-沉积法和浸渍法分别制备负载量为 2% 的 Pd/TiO₂. 沉淀-沉积法: 取一定量 P25 加入 PdCl₂ 溶液中, 搅拌的同时滴加 Na₂CO₃ 水溶液 (1 mol·L⁻¹), 直至溶液 pH = 10.5, 继续搅拌 1h, 过滤, 滤饼用去离子水洗至中性, 烘干后在 200℃ 下通入 H₂ 还原 2 h, 升温速率 10 K·min⁻¹, H₂ 流速 60 mL·min⁻¹, 所得催化剂记为 Pd/TiO₂-DP. 浸渍法: 将一定量的 P25 浸渍于 PdCl₂ 溶液中, 在 90℃ 下不断搅拌直至溶液蒸干, 所得材料在氢气中还原, 具体方法与沉淀-沉积法相同, 所得催化剂记为 Pd/TiO₂-Imp. 所有材料均过 400 目筛, 使其粒径 $d < 37 \mu\text{m}$.

催化剂的 X-射线衍射 (XRD) 分析使用日本理学 Rigaku 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪 [Cu K α 1, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 扫描速度 $6(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$], 操作条件: 40 kV、30 mA, 扫描范围: $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$; 催化剂中 Pd 的含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES, 美国 Jarrell-Ash 公司, J-A1100) 测定; 样品的透射电镜表征通过日本 JEOL 公司 JEM-200CX 电子透射显微镜完成.

1.2 实验方法

2,4-二氯酚的催化加氢脱氯反应在 250 mL 四口烧瓶中进行, 温度始终保持为 293 K. 向四口瓶中加入一定量的 2,4-二氯酚储备液, 稀释至反应所需

的浓度 ($0.62 \sim 6.13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 调节反应液 pH 为 4 或 12, 在剧烈搅拌的同时通入 N₂ 15 min, 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后加入一定量的催化剂 (15 ~ 80 mg), 继续通入 N₂ 15 min; 随后转换成 H₂, 流量 $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 通入 H₂ 的同时开始计时. 反应开始后在不同的时间间隔取样, 并用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 滤液中的物质的含量采用 HPLC 检测 [Agilent1200, DAD 检测器, C18 反相色谱柱, 检测波长 270 nm, 流动相乙腈: 水 = 60: 40 (体积比), 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$], 检测结果表明, 所有反应的碳平衡均 $> 95\%$. 催化剂的初活性以 2,4-二氯酚转化率 $< 25\%$ 时, 在单位时间内、单位质量催化剂上该物质浓度的降低进行评价.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂的基本性质见表 1.

表 1 催化剂基本性质

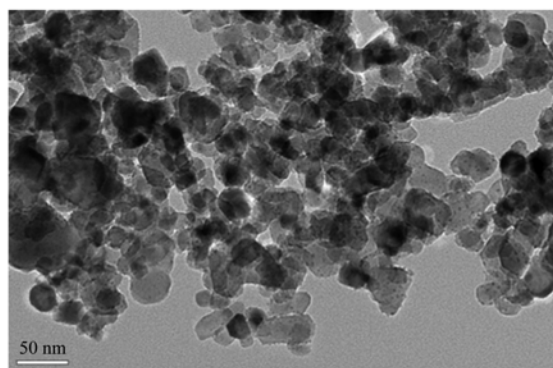
名称	理论负载量/%	实际负载量 ¹⁾ /%	平均粒径 ²⁾ d/nm
Pd/TiO ₂ -DP	2	1.86	1.31
Pd/TiO ₂ -Imp	2	1.91	1.57

1) 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定结果; 2) 根据透射电镜 (TEM) 结果计算.

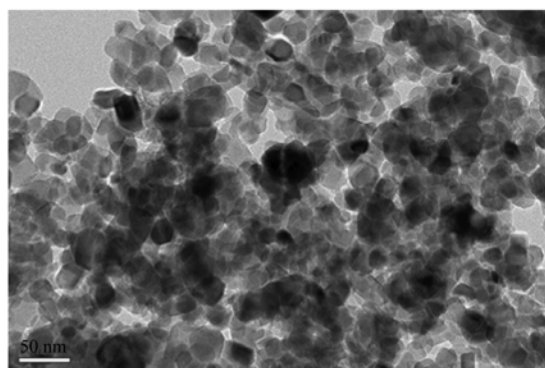
从表 1 可知, 分别用浸渍法和沉淀-沉积法制备的催化剂, 两者的实际负载量相差无几, 因此在下述讨论催化剂活性差异时, 可以不考虑负载量的影响.

不同制备方法得到的 Pd/TiO₂ 催化剂的 TEM 图如图 1 所示, 催化剂中 Pd 颗粒的体积-面积平均粒径 (平均粒径) 通过下式进行计算^[15]:

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (1)$$



(a) 沉淀-沉积法制备



(b) 浸渍法制备

图 1 Pd/TiO₂ 的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of Pd/TiO₂

式中, d_s 为催化剂表面 Pd 的平均粒径, nm; n_i 为粒径大小为 d_i 的颗粒数; d_i 为 Pd 颗粒的直径, nm.

计算得到的催化剂表面 Pd 颗粒的平均粒径见表 1. 用沉淀-沉积法制备的催化剂, Pd 的平均粒径为 1.31 nm, 而用浸渍法制备的催化剂, Pd 的平均粒径为 1.57 nm, 由于这 2 种方法制备的催化剂 Pd 的含量很接近, 因此, 沉淀-沉积法制备的催化剂表面 Pd 的分散性更高.

催化剂的 XRD 图见图 2, 图中没有出现 Pd 的晶相衍射峰 ($2\theta = 40.9^\circ$), 说明 Pd 的粒径小于 XRD

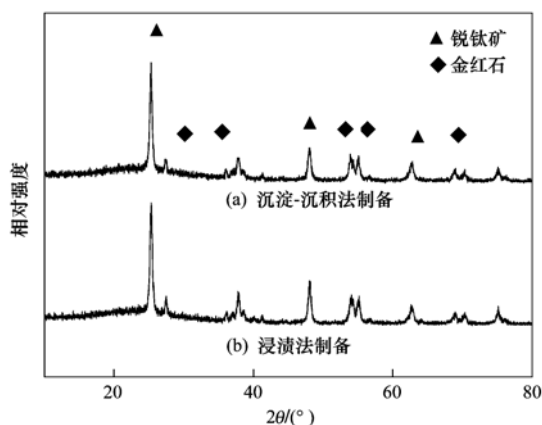


图 2 Pd/TiO₂ 的 XRD 图

Fig. 2 XRD images of Pd/TiO₂

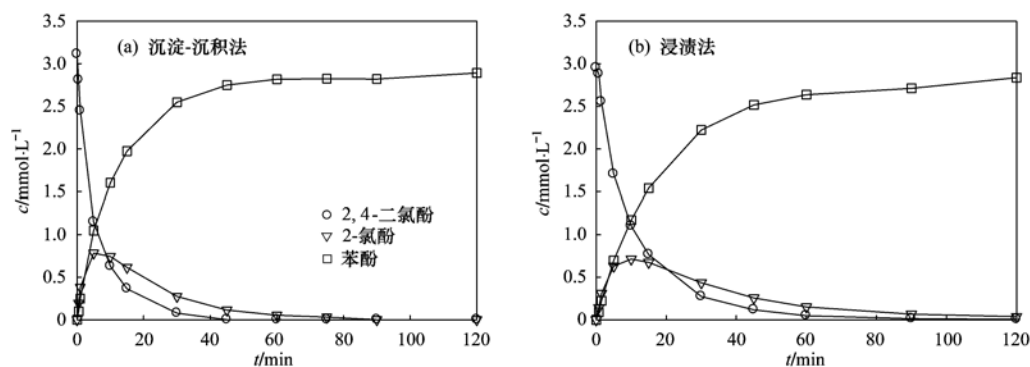


图 3 沉淀-沉积法和浸渍法制备的催化剂在 2,4-二氯酚加氢脱氯反应中的效果

Fig. 3 Hydrodechlorination of 2,4-DCP over Pd/TiO₂ prepared by deposition-precipitation and impregnation

2.3 反应条件对 2,4-二氯酚催化加氢脱氯的影响

2.3.1 pH 对加氢脱氯反应的影响

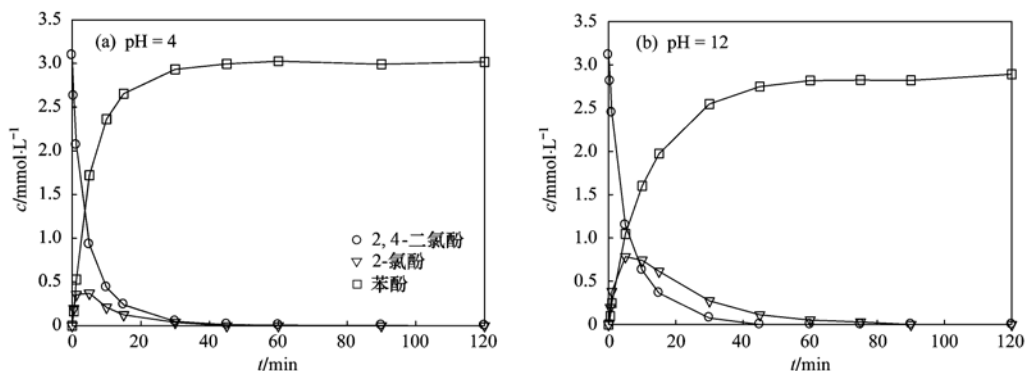
2,4-二氯酚初始浓度为 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 50 mg 时, 分别在酸性 ($\text{pH} = 4$) 和碱性 ($\text{pH} = 12$) 条件下进行加氢脱氯反应, 结果如图 4 所示. 对比不同 pH 条件下催化剂的活性可知, 酸性条件有利于脱氯反应的进行, 催化剂具有更高的初始活性, 且在不同 pH 下物质的量基本保持平衡. 这种差异可以归结为不同 pH 下, 反应物与催化剂之间具

方法的检测限^[16], 证明 Pd 在载体表面的分散性很好, 这与 TEM 的结果一致; 同时还可以看出 P25 主要由锐钛矿 (2θ 为 25.28° 、 48.18° 、 62.86°) 和金红石 (2θ 为 27.44° 、 36.2° 、 54.24° 、 55.22° 、 70.42°) 构成^[16~18].

2.2 制备方法对催化剂活性的影响

pH 为 12, 催化剂用量为 50 mg, 2,4-二氯酚初始浓度为 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 Pd/TiO₂-DP 和 Pd/TiO₂-Imp 对 2,4-二氯酚催化加氢脱氯反应的效果如图 3 所示. 可以看出, 2,4-二氯酚加氢脱氯反应中 2-氯酚 (2-chlorophenol, 2-CP) 是重要的中间产物, 最终产物为苯酚, 未检测到 4-氯酚和环己酮, 这与前人报道的结果一致^[15,19,20]. 采用 Pd/TiO₂-DP 作为反应催化剂时, 2,4-二氯酚在 45 min 内转化率达到 100%, 而 Pd/TiO₂-Imp 达到相同的转化率则需要 90 min, 因此采用沉淀-沉积法制备的材料对 2,4-二氯酚的催化加氢脱氯反应具有更好的效果. 从材料表征的结果可以看出, 采用沉淀-沉积法制备催化剂时, Pd 可以更加均匀地分散于载体的表面, 提高了对 H₂ 的吸附^[21], 从而促进了反应物的脱氯过程, 而浸渍法制备的材料则不具有这样的优点. 由于沉淀-沉积法制备的催化剂具有更高的活性, 笔者着重以这种材料为研究对象.

有不同的相互作用. 通常商品 TiO₂ 的等电点为 6.0 ~ 7.0^[22~24], 在强碱性条件下催化剂表面带有负电荷, 溶液中 2,4-二氯酚以阴离子形式存在, 二者之间存在较强的排斥作用; 在酸性条件下, 催化剂表面带有正电荷, 2,4-二氯酚以分子形式存在, 二者之间不存在排斥作用, 因此反应物更容易吸附于催化剂表面完成脱氯反应. 同理, 碱性条件下中间产物 2-氯酚的峰值浓度高于酸性条件, 这也是由于碱性条件下 2-氯酚与催化剂之间的排斥作用更强^[15,25,26].

图4 酸性条件和碱性条件下Pd/TiO₂-DP对2,4-二氯酚的加氢脱氯反应Fig. 4 Hydrodechlorination of 2,4-DCP over Pd/TiO₂-DP under acid and basic conditions

2.3.2 催化剂投加量对加氢脱氯反应的影响

在2,4-二氯酚初始浓度为 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 12 的条件下改变催化剂的用量进行加氢脱氯反应,反应结果如图5所示.由实验结果可知,随着催化剂投加量的增加,反应速率得到提高,当催化剂投

加量达到 50 mg 后进一步增加催化剂对催化加氢脱氯反应的促进不再明显.但以催化剂质量归一化后的2,4-二氯酚初始消耗速率基本相同,表明催化剂粒径均小于 $37 \mu\text{m}$ 时催化反应不受催化剂传质阻力的影响,该结论与文献报道的结果一致^[27].

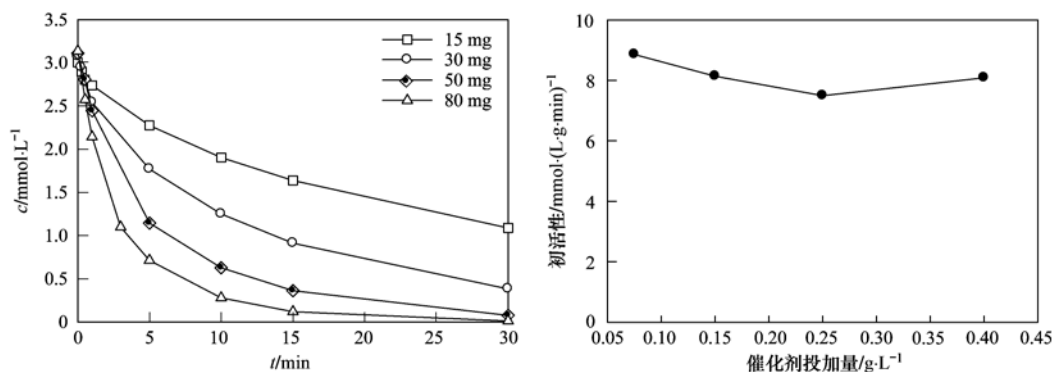


图5 不同催化剂投加量下2,4-二氯酚的加氢脱氯反应及初活性变化

Fig. 5 Hydrodechlorination of 2,4-DCP and changes of initial activity under various amounts of catalysts

2.3.3 反应物初始浓度对加氢脱氯反应的影响

非均相催化反应的前提是反应物在催化剂表面发生吸附,因此反应物初始浓度对催化过程会产生明显的影响.当催化剂用量为 50 mg, pH 为 12 时,改变2,4-二氯酚的初始浓度,进行催化加氢脱氯反应,结果如图6所示.当反应物初始浓度从 $0.62 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $3.11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后催化剂初活性随着浓度的增加明显提高,但当反应液浓度进一步提高到 $6.13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时初活性基本保持不变,这与 Langmuir-Hinshelwood 模型预测的结果一致^[25].考虑到实验所采用的高 H_2 流量 ($250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、高搅拌速度以及在反应体系中 H_2 的浓度远高于按反应的化学计量比所需的量,反应前后溶液中溶解氢的浓度可以认为基本不变,因此 Langmuir-

Hinshelwood 模型可以简化为:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k\theta_s = k \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (2)$$

式中, r 为初始反应速率, c 为催化剂表面2,4-二氯酚的浓度, k 为反应速率常数, K 为2,4-二氯酚在催化剂表面的吸附平衡常数, θ_s 为2,4-二氯酚在催化剂表面的覆盖率.式(2)可以改写为:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \frac{1}{c} + \frac{1}{k} \quad (3)$$

可知 $1/r$ 与 $1/c$ 之间存在线性关系. $1/r$ 与 $1/c$ 的关系如图6(c)所示, $1/r$ 与 $1/c$ 之间有较好的线性关系 ($R^2 > 0.95$),表明此催化剂对2,4-二氯酚的加氢脱氯反应由反应物在催化剂表面的吸附所控制.

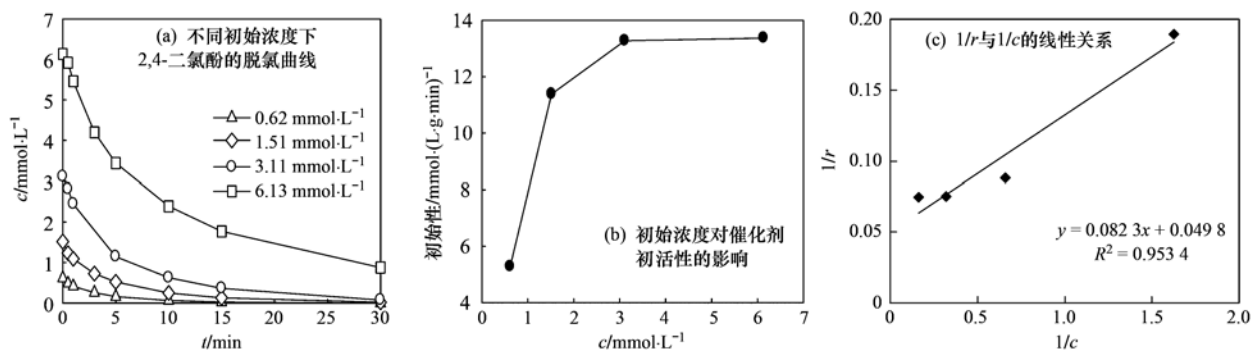


图 6 反应物初始浓度对2,4-二氯酚加氢脱氯反应的影响

Fig. 6 Influence of initial concentration on hydrodechlorination of 2,4-DCP

3 结论

(1) 用沉淀-沉积法和浸渍法制备的催化剂对 2,4-DCP 催化加氢脱氯反应都有较好的催化活性, 用沉淀-沉积法制备的催化剂活性更高; 加氢脱氯是一种具有应用前景的氯代有机物处理技术。

(2) 由于在酸性条件下 2,4-DCP 更易吸附在催化剂表面, 因此 Pd/TiO₂-DP 在酸性条件下比碱性条件下具有更高的活性。

(3) 增加催化剂的用量可以提高 2,4-二氯酚催化加氢脱氯反应的速率, 但质量归一化后的催化剂初活性基本不随催化剂用量的变化而改变, 表明反应不受传质阻力的影响。

(4) 2,4-二氯酚在 Pd/TiO₂-DP 上的加氢脱氯反应遵循 Langmuir-Hinshelwood 模型, 反应过程由 2,4-二氯酚在催化剂表面的吸附所控制。

参考文献:

- [1] U. S. EPA. EPA/600/P-98/002Aa, The inventory of sources of dioxin in the United States [S]. 1998.
- [2] U. S. EPA. Ambient water quality criteria document; addendum for 2, 4-dichlorophenol [S]. 1989.
- [3] WHO. WHO/SDE/WSH/03.04/47, Chlorophenols in drinking-water. Background document for preparation of WHO guideline for drinking-water quality [S]. 2003.
- [4] Wong M S, Alvarez P J J, Fang Y L, *et al.* Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, **84**(2): 158-166.
- [5] 胡筱敏, 董怡华, 李亮, 等. 光合细菌 PSB-1D 对 2-氯苯酚的降解特性研究 [J]. *环境科学*, 2010, **3**(7): 1672-1678.
- [6] 王旭明, 王建龙. 利用固相反硝化同时去除水中硝酸盐和 4-氯酚 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(5): 1420-1424.
- [7] 岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(10): 2862-2867.
- [8] 曹德峰, 刘宝春, 葛海峰. 碳纳米管对水中 4-氯酚和 2, 4-二

氯酚的吸附性能研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(3): 80-83.

- [9] 庞素艳, 江进, 马军, 等. MnO₂ 催化 KMnO₄ 氧化降解酚类化合物 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(10): 2331-2335.
- [10] 方国东, 司友斌. 纳米四氧化三铁对 2, 4-D 的脱氯降解 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(6): 1499-1505.
- [11] Vladimir I K, D'Itri J L. Catalytic chemistry of chloro- and chlorofluorocarbon dehalogenation: from macroscopic observations to molecular level understanding [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **271**(1-2): 13-25.
- [12] Xia C H, Liu Y, Zhou S W, *et al.* The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: a promising approach to practical use in wastewater [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2009, **169**(1-3): 1029-1033.
- [13] Felis V, Fouilloux P, De Bellefon C, *et al.* Three step catalytic detoxification process of wastewater containing chlorinated aromatic compounds: experimental results and modeling issues [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**(11): 4213-4219.
- [14] Díaz E, Casas J A, Mohedano A F, *et al.* Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(7): 3351-3358.
- [15] Yuan G, 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**(2): 510-522.
- [16] Panagiotopoulou P, Kondarides D I. Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, **225**(2): 327-336.
- [17] Wang M, Guo D J, Li H L. High activity of novel Pd/TiO₂ nanotube catalysts for methanol electro-oxidation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**(6): 1996-2000.
- [18] Wojcieszak R, Genet M J, Eloy P, *et al.* Determination of the size of supported Pd nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. Comparison with X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and H₂ chemisorption methods [J]. *Journal*

- of Physical Chemistry C, 2010, **114**(39): 16677-16684.
- [19] Yuan G, Keane M A. Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **52**(4): 301-314.
- [20] Pozan G S, Boz I. Catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts [J]. Journal of Hazardous Material, 2006, **136**(3): 917-921.
- [21] Matsumura Y, Okumura M, Usami Y, *et al.* Low-temperature decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen with low activation energy over Pd/ZrO₂ catalyst [J]. Catalysis Letters, 1997, **44**(3-4): 189-191.
- [22] Gumy D, Girado S A, Rengifo J, *et al.* Effect of suspended TiO₂ physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **78**(1-2): 19-29.
- [23] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2009, **337**(2): 439-448.
- [24] Mogyórosi K, Baláza N, Srankó D F, *et al.* The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 3: the importance of surface quality [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **96**(3-4): 577-585.
- [25] Yuan G, Keane M A. Aqueous-phase hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: reaction under controlled pH [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, **46**(3): 705-715.
- [26] Gómez-Quero S, Cárdenas-Lizana F, Keane M A. Effect of metal dispersion on the liquid-phase hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, **47**(18): 6841-6853.
- [27] Yuan G, Keane M A. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations [J]. Chemical Engineering Science, 2003, **58**(2): 257-267.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人