

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解4-氯酚机制研究

祁文智¹, 王凡¹, 王辉^{1*}, 施钦¹, 逢磊¹, 卞兆勇²

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 制备出 Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极, 与 Ti/IrO₂/RuO₂ 阳极、有机涤纶滤布构成隔膜电解体系, 将阴极催化加氢脱氯作用和阴阳极氧化作用耦合起来对含 4-氯酚的有机废水进行降解, 采用 TOC 仪、紫外扫描、高效液相色谱、离子色谱分析方法研究其降解效果及反应历程。结果表明, 在最佳反应条件下, Pd-Fe/石墨烯催化体系阴阳极室中 4-氯酚转化率分别为 98.1% 和 95.1%, 优于 Pd/石墨烯催化体系阴阳极室的 93.3% 和 91.4%。Pd-Fe/石墨烯催化体系脱氯效果高于 95%, 表明双金属催化剂具有更强的析氢能力。在阴阳极的协同作用下, 反应 120 min 时 4-氯酚被完全转化。通过阴极加氢脱氯作用, 4-氯酚被还原成苯酚。随后苯酚在阴阳极的共同氧化作用下, 被氧化生成对二苯酚、苯醌等中间产物, 继而被氧化为小分子有机酸, 最后被矿化为 CO₂ 和 H₂O, 据此提出了 4-氯酚降解的可能历程。

关键词: 4-氯酚; 电化学还原氧化; Pd/Fe 石墨烯催化阴极; 降解机制; 优先污染物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2168-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.034

Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode

QI Wen-zhi¹, WANG Fan¹, WANG Hui^{1*}, SHI Qin¹, PANG Lei¹, BIAN Zhao-yong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: A Pd-Fe/graphene multifunctional catalytic cathode was prepared to build a diaphragm electrolysis system with a Ti/IrO₂/RuO₂ anode and an organicterylene filter cloth. The degradation of organic wastewater containing 4-chlorophenol by combination of cathodic hydrogenation dechlorination and oxidation of anode and cathode was investigated. The degradation process was monitored and characterized in aid of TOC analysis, UV-Vis spectra, high performance liquid chromatogram, and ion chromatogram. The results showed that the degradation efficiencies of 4-chlorophenol in the present system with Pd-Fe/graphene catalytic cathode were 98.1% (in cathodic chamber), 95.1% (in anodic chamber) under the optimal conditions, which were higher than those of the Pd/graphene catalytic cathode system (93.3% in cathodic chamber, 91.4% in anodic chamber). The chloride ion removal rate was more than 95% in the Pd-Fe/graphene catalytic cathode system, which suggested that the bimetallic catalyst had stronger hydrogenation capacity. 4-chlorophenol could be completely removed within 120 min under the synergetic effect of anodic-cathodic electrochemical degradation. In the cathodic chamber, 4-chlorophenol was initially reduced to form phenol under electrocatalytic hydrolysis. With further oxidation in both cathodic and anodic chambers, phenol was converted into hydroquinone and benzoquinone, then low molecular weight organic acids, and finally CO₂ and H₂O. Moreover, a reaction pathway involving all these intermediates was proposed.

Key words: 4-chlorophenol; electrochemical reduction-oxidation; Pd-Fe/graphene catalytic cathode; degradation mechanism; priority pollutant

氯代有机物广泛应用于化工、农药、油漆、电力、建筑等行业。氯代有机物常被用作为有机溶剂, 从而造成了废水中含大量氯代有机污染物, 引起严重的水体污染, 其显著的毒性和难以降解性对人类健康和生态环境构成了严重威胁^[1~3]。电化学法因其具有工艺简易、反应条件温和、毒性副产物少、去除率高等特点, 在处理含氯代有机污染物废水的研究中引起了越来越大的关注^[4,5]。在使用电化学氧化法处理氯代有机污染物时, 氧化的副产物中存在有一些含氯的中间产物, 致使氯代有机废水的毒性依然很高^[6]。而电化学还原法可以通过加氢脱氯作用使氯代有机污染物转化成毒性较低的芳烃

或烷烃类物质, 中间产物简单更容易降解^[7~9]。为了提高电化学还原法的脱氯效率, 可将具有催化活性的金属(如 Ni、Pd、Fe 等)负载到碳质材料上制成修饰阴极^[10~15]。目前电化学还原脱氯技术的研究重点是脱氯, 却没有对脱氯后的有机物作进一步的考虑, 且缺少对降解历程及机制的研究。本研究制备出 Pd-Fe/石墨烯气体扩散阴极, 将阴极的加氢脱氯作用和间接氧化作用结合起来处理含 4-氯酚

收稿日期: 2014-11-16; 修订日期: 2014-12-27

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XS2014021); 国家自然科学基金项目(51278053, 21373032)

作者简介: 祁文智(1994~), 男, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: qiwenzhi7212213@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wanghui@bjfu.edu.cn

的有机废水,分析其降解机制,以期为电化学处理氯代有机废水提供基础数据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨,将氧化石墨分散到去离子水中超声,得到氧化石墨烯,采用硼氢化钠还原氧化石墨以及 Pd^{2+} 、 Fe^{3+} ,最终得到双金属质量比为 1:1 的 Pd-Fe/石墨烯催化剂。由 SEM、TEM 等表征结果可以看出,双金属粒子较好地分散在石墨烯表面,颗粒没有发生明显的团聚现象,计算出粒径为 $5.2 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ 。采用 Pd-Fe/石墨烯催化剂和聚四氟乙烯(PTFE)混合制成催化层,然后与不锈钢网、气体扩散层叠合冷压制备得到气体扩散阴极^[16,17]。

1.2 实验装置及条件

电解系统由直流稳压电源、电解槽(涤纶 729 隔膜)、Ti/RuO₂/IrO₂ 阳极、Pd-Fe/石墨烯气体扩散阴极(16.5 cm^2)等组成^[18]。电解槽由有机玻璃制成,极间距为 3 cm,容积是 100 mL。人工模拟废水中 4-氯酚浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,电流密度为 $27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电解质(Na_2SO_4)浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,电解反应开始前 10 min 通入 H_2 曝气,然后阴阳极室采用氢气加空气(前 60 min 通氢气,后 60 min 通空气)的通气方式,对 4-氯酚进行降解。取样容量为阴阳极室各 1 mL,取样间隔为 20 min。

1.3 分析方法

采用 2695 型高效液相色谱(美国 Waters 公司)

测定模拟废水中的 4-氯酚及其电化学降解过程中产生的芳香族中间产物。操作条件:分离柱为 ODS-SP C18 柱($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 30°C ,进样体积 $20 \mu\text{L}$,流动相为体积比为 4:1 的甲醇与水,洗脱液通过 $0.22 \mu\text{m}$ PVPF 膜过滤后超声脱气,紫外工作波长为 245 nm 和 280 nm。

采用 IS6000 离子色谱(美国戴安公司)检测模拟废水中在电化学降解过程中产生的短链有机酸类中间产物和还原过程中产生的 Cl^- 。操作条件:流动相为水和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH,流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积 $30 \mu\text{L}$,柱温为 30°C 。在 0~6 min 流动相为 5% 的 NaOH 和 99.5% 的水,6~41 min 流动相中 NaOH 体积逐渐升高至 12%,41~42 min 流动相中 NaOH 体积逐渐降低至 5%,42~50 min 流动相中 NaOH 体积为 5%。

采用 TOC-VCPH/CPN 分析仪(日本岛津公司)对不同电解时间下的 TOC 去除情况进行分析,操作条件:压力 200 Pa,气体流速 $130 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积为 $50 \mu\text{L}$ 。

采用 UV2600 紫外分光光度计(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)对模拟废水 4-氯酚降解效果进行分析。操作条件如下:扫描速度: $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,光谱带宽:1 nm,采样间隔:1.000 min。

2 结果与讨论

2.1 降解效果分析

不同催化体系中阴阳极室的 4-氯酚的转化率及 TOC 随时间的变化如图 1 所示。

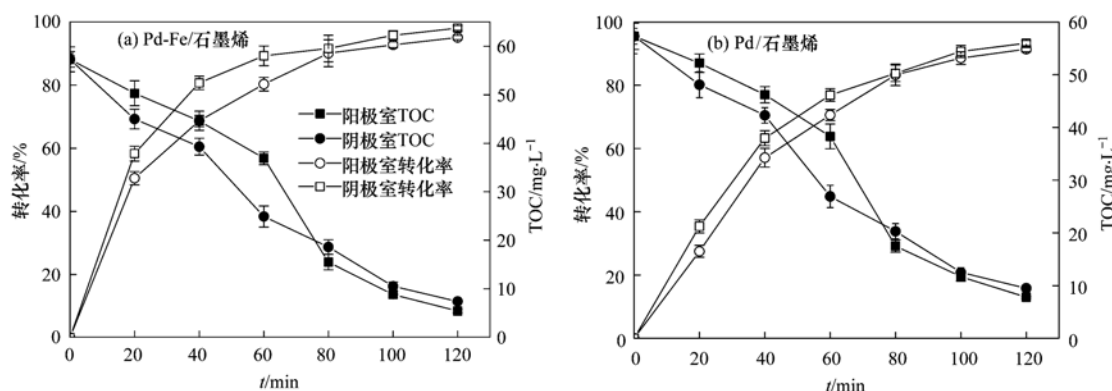


图 1 4-氯酚转化率及 TOC 随反应时间变化曲线

Fig. 1 Variation of 4-chlorophenol removal efficiency and TOC with electrolysis time

如图 1(a) 所示, Pd-Fe/石墨烯催化体系中, 阴阳极室的 4-氯酚转化率均随着电解反应的进行在不断提高, 在 20 min 时分别能够达到 58.2% 和 50.5%, 并且在整个电解过程中, 阴极室的转化率始

终高于阳极室, 说明在阴极室发生的加氢脱氯效果更为显著; 到 60 min 通氢气结束时, 阴阳极室的 4-氯酚转化率分别为 89.3% 和 80.3%, 直到反应结束, 分别达到 98.1% 和 95.1%。同时, 阴阳极室内

TOC 的浓度随着反应的进行不断降低,到 60 min 时,阴阳极室 TOC 浓度分别为 $36.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $24.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 阴极室在通氢气过程中(前 60 min)主要发生还原脱氯,并未对苯环进行破坏,因此 TOC 浓度没有发生显著变化,通空气以后阴极室 TOC 浓度迅速降低,反应进行到 120 min 时,阴阳极室内的 TOC 浓度分别降至 $5.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对应的 TOC 去除率为 90.6% 和 87.1%.

如图 1(b) 所示, Pd/石墨烯催化体系中,阴极室前 20 min 的 4-氯酚转化率为 35.4%, TOC 去除率为 8.9%; 到 40 min, 4-氯酚转化率快速上升到 63.3%, 此时的 TOC 去除率为 19.4%; 120 min 时 4-氯酚转化率达到 93.3%, TOC 去除率达到 86.4%. 而阳极室在 20 min 时 4-氯酚转化率超过

27.5%, 氧化降解十分显著, 阳极室转化率持续上升到 91.4%, TOC 最终去除率达 83.4% 左右.

由图 1 可知, 在 0 ~ 60 min, Pd-Fe/石墨烯催化体系的阴阳极室中 4-氯酚的转化率明显高于 Pd/石墨烯催化体系, 说明 Pd-Fe/石墨烯催化体系的加氢脱氯作用更强, 由于反应是在相同条件下进行的, 所以可以得出 Pd-Fe/石墨烯催化剂的催化性能要高于 Pd/石墨烯催化剂的催化性能^[19-21]. 在 80 ~ 120 min, 两种体系中 4-氯酚的转化率变化趋势相似, 这一阶段主要发生的是矿化反应, Pd-Fe/石墨烯催化体系的 4-氯酚最终去除率高于 Pd/石墨烯催化体系.

2.2 脱氯效果分析

不同催化体系中阴阳极室的氯离子浓度随时间变化如图 2 所示.

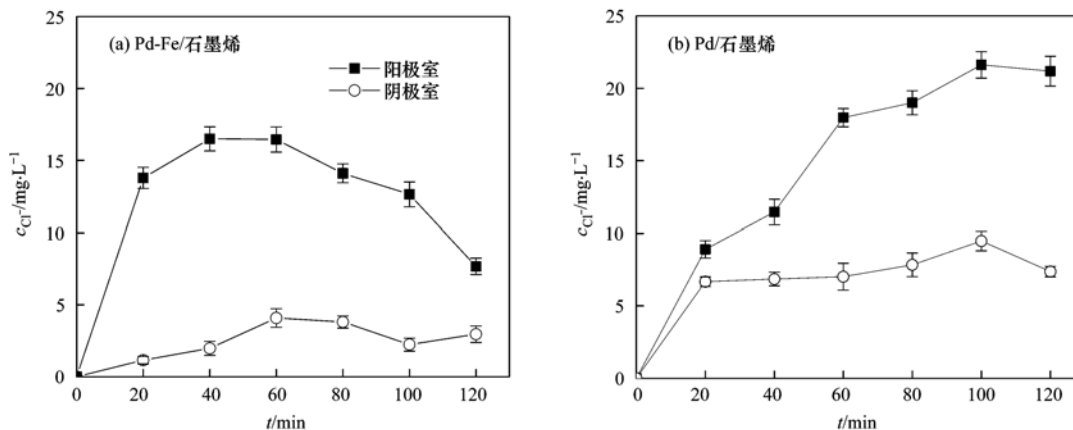


图 2 氯离子浓度变化曲线

Fig. 2 Variation of Cl^- concentration with electrolysis time

由图 2(a) 可以看出, 在 Pd-Fe/石墨烯催化体系中, 电解反应前期, 阴阳极室的氯离子浓度均不断地增大, 但阳极室的氯离子浓度远高于阴极室. 电解 60 min 时, 阳极室中的氯离子浓度达到最高值, 说明 0 ~ 60 min 这段时期, 氯离子的生成速率大于去除速率, 主要是因为阴极上金属催化剂有较强的析氢能力, 产生的 $[\text{H}]$ 取代 4-氯酚苯环上的氯, 使其转化为 Cl^- 和苯酚, 产生的 Cl^- 扩散转移到阳极室. 60 ~ 120 min 阶段为通空气阶段, 在阴极室产生的强氧化物 $\text{HO} \cdot$ 对 4-氯酚分子苯环上氯的取代位进行进攻, 进而产生的 Cl^- 在电场下移动到阳极室, Cl^- 最终在阳极表面失去电子生成 Cl_2 彻底脱离电解系统, 最终脱氯效果达到 95% 以上.

由图 2(b) 可以看出, 在 Pd/石墨烯催化体系中, 电解反应前 100 min, 阴极室和阳极室的氯离子浓度均呈上升趋势, 但阳极室浓度显著高于阴极室, 之后阴阳极室浓度均开始下降, 但阳极室氯离子浓

度仍保持较高状态. 通过对比图 2 可以看出, 在 0 ~ 60 min, Pd-Fe/石墨烯催化体系的阳极室中氯离子浓度远高于 Pd/石墨烯催化体系, 此结果与 4-氯酚转化率的结果一致, 说明在这段时间 Pd-Fe/石墨烯催化体系中阴极室的加氢脱氯反应更为迅速, 由于 Cl^- 是由 $[\text{H}]$ 取代 4-氯酚苯环上的氯产生的, 从而得出 Pd-Fe/石墨烯催化剂有较强的析氢能力. 从图 2 中还可得出, 120 min 反应结束后, Pd-Fe/石墨烯催化体系中阴阳极室中氯离子浓度远低于 Pd/石墨烯催化体系, 说明其脱氯反应更完全.

2.3 紫外扫描分析

Pd-Fe/石墨烯催化体系中阳极室和阴极室的紫外扫描结果如图 3 所示.

从图 3(a) 可以看出, 阳极室紫外扫描曲线在波长分别为 225 nm 左右和 280 nm 左右出现 4-氯酚的特征吸收峰. 4-氯酚特征吸收峰的峰高均随电解时间的增加而降低, 电解处理 100 min 后, 4-氯酚的吸

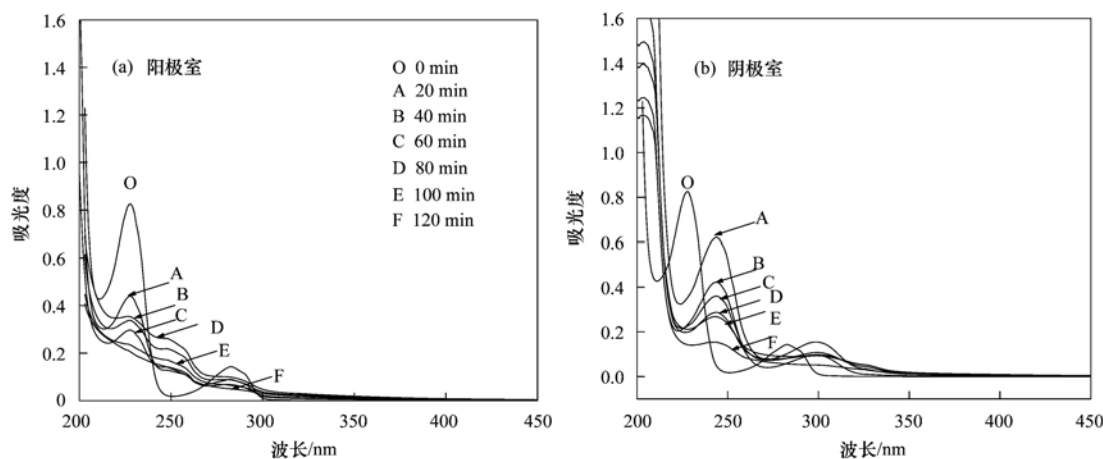


图 3 不同电解时间条件下 4-氯酚的紫外扫描

Fig. 3 Analysis of 4-chlorophenol by UV scanner at different electrolysis time

收峰已经不能明显地识别出. 在反应过程中, 阳极室溶液由无色逐渐变为黄色或棕黄色, 这说明 4-氯酚在降解过程中有苯醌类物质(棕黄色)等中间产物生成. 在 245 nm 附近出现苯醌的吸收峰, 其特征吸收峰的峰高均随电解时间的增加先升高再降低, 说明在电解初期 4-氯酚可以较快的转化为苯醌, 苯醌在阳极室发生累积, 而后进一步被降解. 从图 3 (b) 可以看出, 阴极室紫外扫描曲线在波长分别为 244 nm 左右和 300 nm 左右出现 4-氯酚的特征吸收峰(由于阴极室溶液为碱性, 4-氯酚的特征吸收峰发生红移). 4-氯酚特征吸收峰的峰高均随电解时间的增加而降低, 表明阴极室 4-氯酚的浓度随电解时间的增加而降低. 图 3 (b) 中没有苯醌的特征吸收峰存在, 说明阴极室降解过程中不发生苯醌的累积, 4-氯酚及苯醌均可以被阴极催化反应生成的强氧化性物质迅速氧化^[16].

2.4 中间产物的测定

电解反应过程中, Pd-Fe/石墨烯催化体系阴阳极室中间产物的检测结果如图 4 和图 5 所示.

对阴阳极室中 4-氯酚和所测出的中间产物的碳总量 ($\sum C_{CP+Int}$, CP 代表 4-氯酚, Int 代表中间产物) 浓度比值与 TOC 比值进行比较分析, 结果如图 4 所示. 其中纵坐标表示 4-氯酚及其中间产物的碳浓度 (c_{Ci} , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 与相应物质初始浓度 (c_{C0} , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的比值, 横坐标表示反应时间. 由图 5 可知, 阳极室的中间产物有对苯二酚、苯酚、苯醌、反丁烯二酸、丁二酸、乙酸、甲酸; 阴极室内的中间产物有苯酚、反丁烯二酸、丁二酸、乙酸、甲酸. 如果除了已检测出的物质以外没有其它中间产物存在, $\sum C_{CP+Int}$ 浓度比值与 TOC 的比值应该是相同的. 从图 4 中可以看出, $\sum C_{CP+Int}$ 浓度比值仅仅略

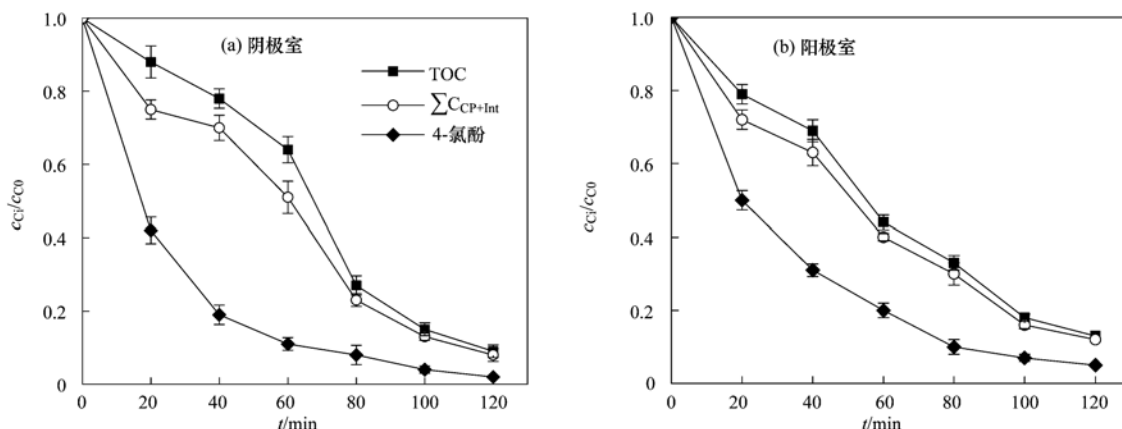


图 4 4-氯酚降解过程有机物浓度随反应时间变化分析

Fig. 4 Concentration variation of organic pollutants during 4-chlorophenol degradation

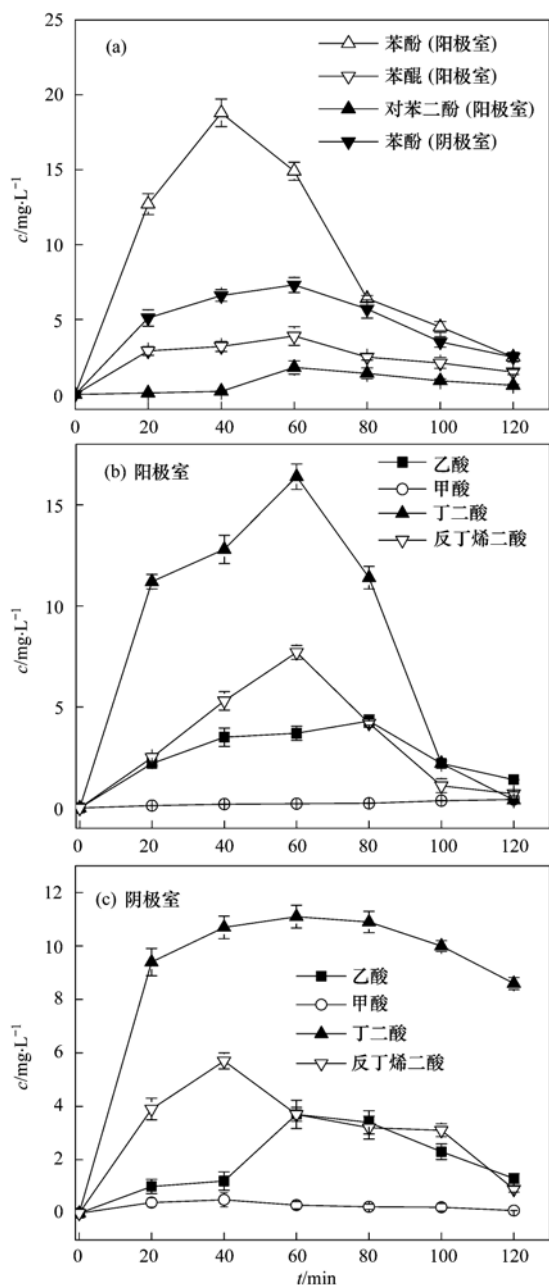


图 5 4-氯酚中间产物浓度的变化

Fig. 5 Concentration variation of intermediates of 4-chlorophenol at different electrolysis time

低于 TOC 的比值,阳极室能达到 TOC 的 90%,阴极室达到 TOC 的 80%。说明大部分中间产物已被检测出,能够较为准确地推断出电解反应历程。

图 5(a) 为 HPLC 对 4-氯酚降解过程中的芳香族中间产物的检测,分析可知,阳极室内,随着电解的进行,产生的强氧化物质 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2\cdot$ 进攻苯环上的氯,发生还原反应,4-氯酚逐渐减少,转化生成苯酚、对苯二酚,对二苯酚,继续被氧化成苯醌,进一步反应则被氧化为小分子有机酸。在阴极室内,伴随着 4-氯酚浓度的降低,同样会产生一系列的大分

子中间产物。在通氢气条件下(0 ~ 60 min),4-氯酚在阴极室发生加氢脱氯反应,氯酚苯环上的氯直接被吸附在 Pd-Fe/石墨烯电极表面的氢转化而成的 $[\text{H}]$ 取代生成苯酚。苯酚的含量随着电解时间延长而降低,是因为通空气条件下,空气中的氧在阴极表面发生还原反应生成过氧化氢,在碱液中进一步分解为 $\text{HO}\cdot$,由于其强氧化作用,苯酚迅速被氧化降解至小分子酸,或 CO_2 和 H_2O ,所以避免了对苯二酚和苯醌积累。反应结束时,阴阳极室内 4-氯酚的转化率分别为 98.1% 和 95.1%,表明阴极表面负载的特制催化剂发挥了极强的催化作用,有毒中间产物苯醌在该体系下能够迅速进入下一步反应,降解反应更快更彻底^[22~25]。

降解过程中有机酸浓度随时间变化如图 5(b) 和 5(c) 所示。由图 5 可以看出,在电解反应开始后,阴阳极室中的 4-氯酚发生了开环反应,生成了反丁烯二酸、丁二酸、甲酸、乙酸等一系列小分子有机酸。阳极室电解前 60 min,小分子酸的浓度不断升高,说明其生成速率大于其分解速率。丁烯二酸、丁二酸浓度高于甲酸和乙酸,这是由于大分子有机酸逐渐被氧化分解成分子量较小的丁二酸,丁二酸又会被分解为甲酸和乙酸。反应进行到后期,小分子酸的浓度不断降低,这说明随着电解的进行,其生成速率小于分解速率。在阴极室,反丁烯二酸在整个降解过程中较为稳定,虽然阴极在加氢脱氯的同时也会产生强氧化物对有机物进行降解,但是可能阴极对大分子有机物的降解速率与小分子有机酸被降解的速率持平,导致有机酸浓度保持较为稳定的趋势。同时,在阴极 H_2O_2 分解产生 $\text{HO}\cdot$,它的强氧化作用能使大分子有机酸进一步氧化为小分子的有机酸,最终使甲酸、乙酸等小分子酸继续被氧化生成二氧化碳和水。与之前有关研究处理 4-氯酚发现的小分子酸中间产物相比,并未检测到顺丁烯二酸、丙二酸^[18],这可能是由于 Pd-Fe/石墨烯高效催化剂产生的 H_2O_2 的强氧化性,使其在极短的时间内即被氧化消耗。

2.5 4-氯酚阴极室降解反应历程的分析

4-氯酚阴极室降解反应历程如图 6 所示。

由于反应装置中有隔膜的作用,在电解开始后检测到阳极室溶液的 pH 在短时间内变为酸性,而 H_2O 会在阳极表面发生放电生成 $\cdot\text{OH}$,阴极室溶液在电解开始后 pH 迅速变碱性。在阴极室,前 60 min 通氢气过程中主要发生氯酚的还原脱氯, Pd-Fe/石墨烯气体扩散阴极在氢气存在的条件下发生析氢反

- representative aqueous POPs degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**(2): 19-28.
- [15] Barras A, Das M R, Devarapalli R R, *et al.* One-pot synthesis of gold nanoparticle/molybdenum cluster/graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic activity [J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2013, **130-131**(6): 270-276.
- [16] 王辉, 卞兆勇. Pd/C 气体扩散电极用于电生成 H_2O_2 降解苯酚的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(6): 1506-1512.
- [17] Li J H, Liu J L, Tan G R, *et al.* High-sensitivity paracetamol sensor based on Pd/graphene oxide nanocomposite as an enhanced electrochemical sensing platform [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, **54**: 468-475.
- [18] 王辉, 王建龙. Pd/C 气体扩散电极用于电化学降解 4-氯酚的研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(10): 1593-1598.
- [19] Hirvonen A, Trapido M, Hentunen J, *et al.* Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(8): 1211-1218.
- [20] Yin H J, Liu S L, Zhang C L, *et al.* Well-coupled graphene and Pd-based bimetallic nanocrystals nanocomposites for electrocatalytic oxygen reduction reaction [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, **6**(3): 2086-2094.
- [21] Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A, *et al.* Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **67**(1-2): 68-76.
- [22] Sophia J, Muralidharan G. Preparation of vinyl polymer stabilized silver nanospheres for electro-analytical determination of H_2O_2 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **193**: 149-156.
- [23] Calvo L, Mohedano A F, Casas J A, *et al.* Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**(17): 6661-6667.
- [24] Yang B, Yu G, Huang J. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2,4,5-trichlorobiphenyl on a palladium-modified nickel foam cathode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(21): 7503-7508.
- [25] Fang Y X, Al-Abed S R. Electrocatalytic dechlorination of a PCB congener at a palladized granular-graphite-packed electrode: reaction equilibrium and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **80**(3-4): 327-334.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行