基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究

曾宪委,刘建国*,聂小琴
(清华大学环境学院,北京 100084)

摘要: 利用 Ag、Pb 和 Cu 作为催化金属与微米级铁粉制成不同的双金属体系还原脱氯六氯苯(hexachlorobenzene,HCB),探讨不同催化金属种类、不同双金属添加量以及不同离子强度 3 种因素对 HCB 脱氯效率的影响,并剖析双金属催化条件下 HCB 的脱氯规律. 结果表明,微米级铁粉对 HCB 几乎无还原脱氯效果,添加 Ag、Pb 和 Cu 对 HCB 均具有良好的催化脱氯能力,当 Ag/Fe、Pb/Fe 和 Cu/Fe 的最佳比例分别为 0.2%、0.5% 和 1% 时,反应 2 h 后 HCB 的脱氯率分别达到 93.5%、88.5% 和 49.6%;同时,由于催化金属均匀附着在零价铁表面可以形成更多的微型原电池,故增加双金属投加量可有效提高 HCB 脱氯速率,0.1 g Pb/Fe 对 HCB 脱氯率为 38.3%,而 0.8 g Pb/Fe 对 HCB 脱氯率可达到 88.6%;另外,离子强度增大对 HCB 的脱氯也有一定促进作用,在 Na_2SO_4 浓度分别为 0、0.05 和 0.5 mol·L^{-1} 的 3 个反应器中,反应 2 h 后 HCB 脱氯率分别达到 93.5%、98.0% 和 98.9%.

关键词: 六氯苯;零价铁;催化金属;双金属;还原脱氯
中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2013)01-0182-06

Dechlorination of HCB by Bimetals Based on Zero Valent Iron

ZENG Xian-wei, LIU Jian-guo, NIE Xiao-qin
(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on the reducing capacity of zero valent iron, the study investigated the behavior of dechlorination of hexachlorobenzene by bimetals synthetized using Fe with Ag, Pb or Cu as catalysts, respectively. The results showed that bimetals could dechlorinate HCB faster than Fe(0) did, the optimal ratios of Ag/Fe, Pb/Fe and Cu/Fe were 0.2%, 0.5% and 1%. After reacting 2 hours, the dechlorination rates of HCB by Ag/Fe, Pb/Fe and Cu/Fe were 93.5%, 88.5% and 49.6% respectively. The catalyst metal distribution had a great effect on the reductive dechlorination capacity of the bimetal systems, due to more galvanic cells produced by well-distributed catalyst metal and iron. Increasing the amount of bimetal was an effective way to promote HCB dechlorination rate, 88.6% HCB was degraded in 2 h by 0.8 g Pb/Fe while only 38.3% HCB was degraded by 0.1 g Pb/Fe. Besides, HCB dechlorination could be enhanced a little with increasing ionic strength, the HCB dechlorination rates were 93.5%, 98.0% and 98.9% respectively with Na_2SO_4 concentration at 0, 0.05 and 0.5 mol·L^{-1}.

Key words: hexachlorobenzene(HCB); iron; catalyst metal; bimetal; dechlorination

六氯苯在 2001 年签订的《斯德哥尔摩公约》中被列为首批需要采取国际行动的 12 种持久性有机污染物之一,为剧毒化合物. 六氯苯碳环上的六个氢均被氯原子取代,化学结构比较稳定,在自然环境下对生物脱氯、光脱氯和化学分解等都具有很强的抵抗能力. HCB 排放到环境中很难被分解,可在环境中存留数年到数十年,生物富集因子很高,对人类健康和环境安全具有很大威胁,现已知 HCB 对人体器官具有致病风险[1,2].

许多学者使用还原能力较好的金属脱氯氯代有机物,研究发现 Mg、Al、Zn、Fe、Sn 等零价金属可以使氯代有机物发生脱氯反应,基于这些金属的还原能力,添加具有较高电极电势的金属 Pd、Pt、Au、Ag、Ni、Cu、Pb 等可以显著提高其对氯代有机物的脱氯速率[3~14]. 零价铁来源广泛,价格低廉,具有较强的还原能力,文献[15~19]已发现,零价铁能有效脱氯一些短链脂肪烃的氯代有机物,如四氯化碳、三氯乙烯和四氯乙烯等. 为快速处理污染物,Muftikian 等[20]在零价铁表面添加 Pd 制成 Pd/Fe,可将 TCE 和 PCE 在几分钟内被还原成无毒的乙烷. 零价铁和基于铁的双金属体系也被用来处理氯酚类[21~23]和氯苯类[24~26]污染物,对污染物均具有脱氯能力. 由于纳米级铁粉具有更高的脱氯能力[11],Xu 等[24]、Shih 等[25]和 Zhu 等[26]分别用纳米 Ag/Fe、纳米 Pd/Fe 和纳米 Cu/Fe 作为还原剂,在常温下研究 HCB 的脱氯过程,发现 HCB 脱氯缓慢,反应数天后仍有较多 HCB 剩余. 相对于微米级或更大粒径铁粉,纳米铁具有更高的还原脱氯能力,此前的研究者多采

收稿日期: 2012-03-24; 修订日期: 2012-04-24
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA064001)
作者简介: 曾宪委(1986~),男,硕士,主要研究方向为固体废物资源化,E-mail: zengxianweioo@163.com
* 通讯联系人,E-mail: jgliu@tsinghua.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用纳米级双金属作为还原剂,分析对不同氯代有机物的处理效果,并对影响因素和脱氯机制进行探究.

本研究以 HCB 为目标污染物,选用微米级铁粉制备 Ag/Fe、Pb/Fe 和 Cu/Fe 这 3 种双金属体系,在 50℃ 条件下脱氯 HCB,探讨在不同催化金属种类、不同双金属添加量以及不同离子强度 3 种因素对 HCB 脱氯效率的影响,并剖析双金属催化条件下 HCB 的脱氯规律,以期为含氯代有机物的液态或固态危险废物的安全处置、含较高浓度氯代有机物污染土壤的处理处置等工程应用提供技术支持.

1　材料与方法

1.1　实验材料

六氯苯,标准品; 正己烷,色谱纯; 浓盐酸、氢氧化钠、乙醇、300 目铁粉、硝酸银、二合水氯化铜、氯化铅、乙醚、无水硫酸钠均为分析纯; 高纯氮气. 水浴摇床,摇床,气相色谱仪(Agilent 6890N GC) ,天平,手套箱,扫描式电子显微镜(FE-SEM, USA, Quanta 200FEG) .

1.2　实验准备

用天平称取 HCB 50 mg 溶入 500 mL 乙醚中,装入密闭棕色瓶中待用; 称取 $AgNO_3$ 3.77 g、$PbCl_2$ 3.1 g、$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 3.8 g 分别溶入1 000 mL 去离子水中,作为制备双金属的置换液; 称取 72 g Na_2SO_4 溶入1 000 mL 去离子水中,作为调节离子强度溶液.

1.3　双金属制备

Ag/Fe 制备: 取 4 组 5 g 铁粉用 0.05 mol·L^{-1}盐酸清洗,再用去离子水冲洗,分别加入 100、40、20、8 和 4 mL 硝酸银储备液和 100、160、180、192 和 196 mL 去离子水,摇晃均匀后放置 1 h,倒出上清液,用乙醇溶液清洗两次,再氮气吹干,得到不同比例的 Ag/Fe. Pb/Fe 制备: 取 4 组 5 g 铁粉用 0.05 mol·L^{-1}盐酸清洗,再用去离子水冲洗,分别加入 200、80、40 和 8 mL $PbCl_2$ 储备液和 0、120、160 和 192 mL 去离子水,摇晃均匀后放置 1 h,倒出上清液,用乙醇溶液清洗两次,再氮气吹干,得到不同比例的 Pb/Fe. Cu/Fe 制备: 取 4 组 5 g 铁粉用 0.05 mol·L^{-1}盐酸清洗,再用去离子水冲洗,分别加入 40、20、8、4 和 2 mL $CuCl_2$ 储备液和 160、180、192、196 和 198 mL 去离子水,摇晃均匀后放置 1 h,倒出上清液,用乙醇溶液清洗两次,再氮气吹干,得到不同比例的 Cu/Fe.

以上实验在充满氮气的手套箱中操作,避免氧气氧化. 制备好的双金属粉末用扫描电镜分析微观形貌.

1.4　不同双金属体系影响实验

在充满氮气的手套箱中,称取 0.5 g Ag/Fe、Pb/Fe 和 Cu/Fe 分别放入 40 mL 顶空玻璃瓶中(带硅胶/聚四氟乙烯垫片和螺口盖) ,添加 10 mL 去离子水和 0.3 mL HCB 储备液,每个样品做 2 个平行样. 然后将顶空玻璃瓶取出放入 50℃ 水浴振荡器中反应,反应 2 h 后取出玻璃瓶待分析.

1.5　双金属体系表面积影响实验

根据 1.3 节方法,选用粒径为 300 目的零价铁制备 Pb/Fe 比例为 0.5% 的双金属体系,在充满氮气的手套箱中,取 0.1、0.2、0.5 和 0.8 g Pb/Fe 分别加入 40 mL 顶空玻璃瓶中,并加入 10 mL 去离子水和 0.3 mL HCB 储备液,每个样品做 2 个平行样. 放入 50℃ 水浴振荡器反应 2 h 取出玻璃瓶待分析. 根据 1.3 方法,分别选用粒径为 100、300、600、800 和3 000目的零价铁制备比例为 0.5% 的 Pb/Fe 双金属体系,在充满氮气的手套箱中,分别称取不同粒径的 Pb/Fe 各 0.5 g,加入 40 mL 顶空玻璃瓶中,并加入 10 mL 去离子水和 0.3 mL HCB 储备液,每个样品做 2 个平行样. 放入 50℃ 水浴振荡器反应 2 h 取出玻璃瓶待分析.

1.6　离子强度影响实验

选用粒径为 300 目的零价铁制备 Ag/Fe 比例为 0.2% 的双金属体系,在充满氮气的手套箱中,称取 3 份 0.5 g Ag/Fe 加入 40 mL 顶空玻璃瓶中,3 个反应器中分别加入去离子水 10、9 和 0 mL,并加入调节离子强度的 Na_2SO_4 储备液 0、1 和 10 mL,再加入 0.3 mL HCB 储备液,每个样品做 2 个平行样. 放入 50℃ 水浴振荡器反应 2 h 取出玻璃瓶待分析.

1.7　HCB 定量分析

向样本中添加 10 mL 正己烷,在摇床上振荡 30 min,吸取上层萃取液并用 0.45 μm 滤头过滤,再用无水硫酸钠干燥后用 GC 分析. HCB 去除率计算方法为:

$$\text{HCB 去除率} = \frac{\text{HCB 初始浓度} - \text{HCB 剩余浓度}}{\text{HCB 初始浓度}}$$

式中 HCB 剩余浓度为平行样的平均值.

2　结果与讨论

2.1　不同的双金属体系的影响

零价铁体系中添加的催化金属与铁构成了双金属体系,利用原电池原理促进水相中 HCB 的还原脱

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

氯反应. 本研究选用 Cu、Pb、Ag 这 3 种常见金属与零价铁制备成双金属,在实验室条件下脱氯 HCB. 如图 1 所示,单独零价铁对 HCB 的脱氯效果微弱,反应 2 h 后 HCB 的脱氯率仅为 0.35%. 添加少量的 Cu、Pb 或 Ag 的双金属体系对 HCB 还原脱氯有显著的促进作用,当 Cu、Pb、Ag 这 3 种金属添加量为 0.1% 的双金属体系在反应 2 h 对 HCB 的脱氯率分别达到 30.5%、78.5% 和 93.5%. 对比图 1 中 HCB 的脱氯效率,可以看出 3 种双金属对 HCB 的脱氯效果存在差异,3 种双金属对 HCB 的脱氯能力依次为 Ag/Fe > Pb/Fe > Cu/Fe. 在双金属还原脱氯的研究中,全燮等[27] 用 Pd、Ni 和 Cu 与铁形成的双金属体系脱氯四氯化碳、三氯乙烯等短链氯代烃类,这 3 种金属的催化能力依次为 Pd > Ni > Cu,但是 Kim 等[28] 发现,Pd、Ni 和 Cu 与铁形成双金属体系对 PCP 的脱氯效果相近,没有明显差别. 因此,各种添加金属对不同的氯代有机物具有不同脱氯催化规律.

另外,第二金属的添加比例也会影响双金属体系的还原脱氯能力. 由图 1(a)、1(b) 可以看出,当 Ag/Fe < 0.5%、Pb/Fe < 0.2% 时,增加惰性金属添加量能有效提高 HCB 脱氯率,再继续其添加量时,脱氯效率反而下降. 这主要是因为在双金属体系中,Fe 一般作为阳极,添加的惰性金属负载于零价铁表面形成阴极,刚开始阴极面积相对阳极很小,故增加阴极面积有利于提高反应速率,但添加金属达到一定比例时,继续提高添加金属量反而会覆盖有效反应表面,降低双金属的脱氯能力. 在本研究中,Ag/Fe、Pb/Fe 最佳添加比例分别为 0.5% 和 0.2%. 但从图 1(c) 可以看出,HCB 脱氯效率随 Cu/Fe 添加量升高一直在增大,没有出现最佳添加比,可能与 Cu 的活性相对较弱有一定关系.

为进一步解释其原因,以 Ag/Fe 为例,使用扫描电镜(SEM) 观察不同比例的 Ag/Fe 表面微观形貌. 图 2 为添加不同量 Ag 制备的双金属扫描电镜图(根据图 3 可知铁表面的不规则附着物为金属银). 从中可以看出,提高 Ag 添加量会影响铁表面形貌,未添加 Ag 时零价铁表面光滑,添加 Ag 的铁表面可以观察到不规则的沉降物,随着 Ag 添加量增加,表面沉降更加密集. 当 Ag 添加量过高时,在零价铁表面形成密集的附着物,阻碍金属铁与溶液接触,降低阳极的反应速率,从而抑制了双金属脱氯的整体活性.

2.2 双金属体系表面积影响

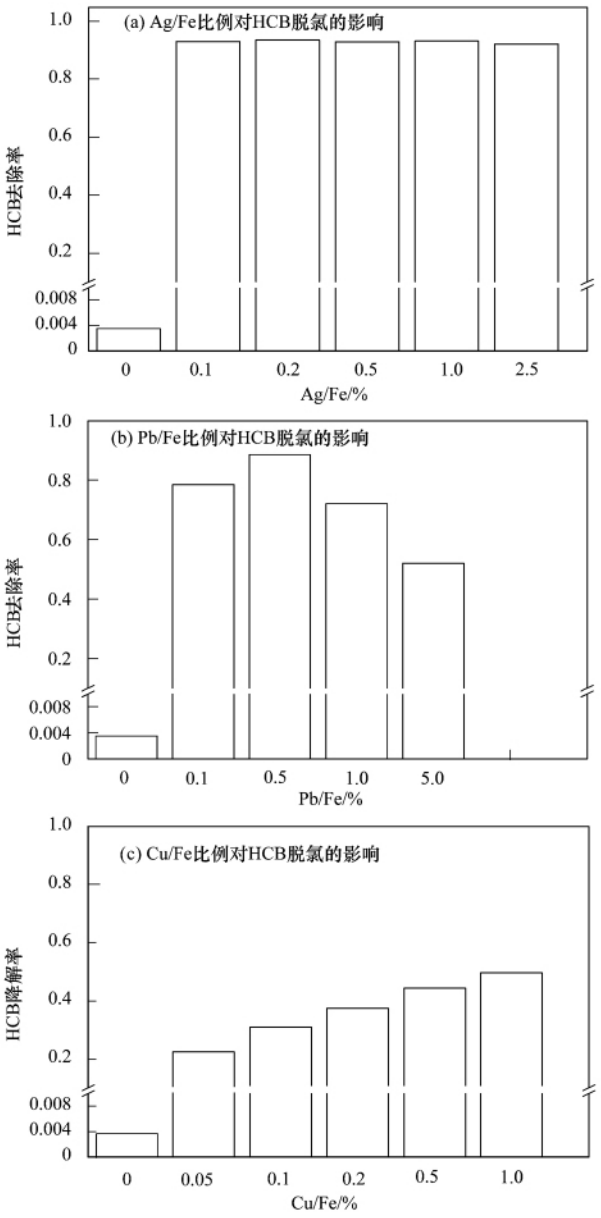


图 1 催化金属添加量对 HCB 还原脱氯影响

Fig. 1 HCB dechlorination rate at bimetals with different catalyst ratios

在双金属体系中,铁和催化金属组成原电池体系,此体系为 HCB 的还原脱氯提供反应界面,因此提高双金属体系的表面积有利于提高 HCB 的脱氯速率. 在反应器中可以通过 2 种方式提高双金属体系的表面积.

(1) 增加双金属的投加量. 图 4(a) 为在相同的 HCB 溶液中,分别添加 300 目的 Pb/Fe 0.1、0.2、0.5 和 0.8 g 反应 2 h 后的 HCB 脱氯率,其值分别为 38.3%、78.4%、86.0% 和 88.6%. 随着 Pb/Fe 添加量的增加,反应器中 HCB 的脱氯率显著提高. 当反应器中 Pb/Fe 量 > 0.5 g 时,再提高双金属添加量

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

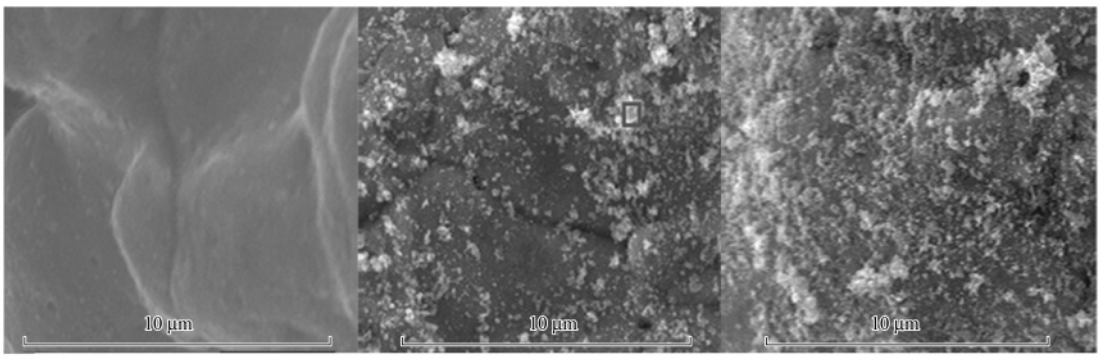


图 2　不同 Ag/Fe 比例双金属颗粒放大 5 000 倍的表面微观形貌

Fig. 2　SEM of Ag/Fe particles with different catalyst ratios with 5000 times

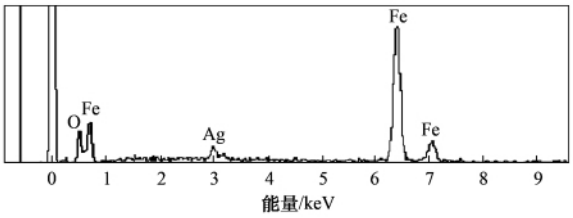


图 3　0.2% Ag/Fe X 射线能量色散谱(EDS)

Fig. 3　EDS of Ag/Fe particle with catalyst ratio in 0.2%

对 HCB 脱氯速率的促进作用减弱,这可能是由于反应器中的双金属量过高,弱化了溶液中反应物质的迁移能力.

(2) 不改变投加量的情况下,使用更小粒径的双金属体系. 图 4(b) 为不同粒径零价铁铁粉制备 Ag/Fe 对 HCB 的脱氯情况,其中 100、300、600 和 800 目的 Ag/Fe 体系对 HCB 均有较好的去除效果,而3 000目铁粉制备的双金属对 HCB 脱氯效果较差. 根据实验数据发现,六氯苯的脱氯率与铁粉表面积并没有呈现出良好的正相关性,假设铁粉颗粒形状相似,相同质量的 100、300、600、800 和3 000目铁粉的表面积比约为: 1∶3∶6∶8∶30, 对应的 HCB 的脱氯率依次为 84.3%、88.5%、84.6%、92.3% 和 32.2%. 由于 HCB 的还原脱氯主要是在铅表面发生,当 Pb 添加量相同时,不同粒径 Pb/Fe 表面 Pb 面积相近,导致 100 ~ 800 目粒径的 Pb/Fe 对 HCB 脱氯率也相近. 关于3 000目 Pb/Fe 对 HCB 的脱氯率远低于其他大粒径的 Pb/Fe 体系的现象,可能是由于制备 Pb/Fe 时, 3 000目的零价铁粒径较小,导致 Pb 沉淀没能均匀有效的附着在铁粉表面,减弱了 3 000目 Pb/Fe 体系对 HCB 的脱氯能力. 由图 5 不同粒径铁粉的表观形貌可以看出,随着铁粒径的降低,300 目、800 目和3 000目粒径的 Pb/Fe 表面的 Pb 沉淀越来越稀疏,300 目的 Pb/Fe 表面可以观察

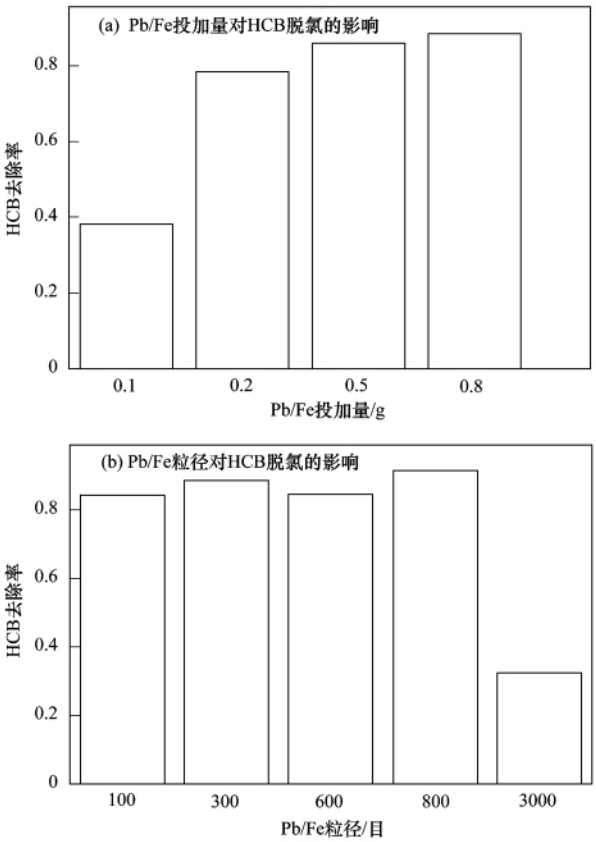


图 4　Pb/Fe 表面积对 HCB 脱氯率影响

Fig. 4　HCB dechlorination rate in different surface areas

到密集的 Pb 沉淀,而3 000目的 Pb/Fe 粒径表面催化金属最佳添加比例与添加金属在混合体系中的存在形式有一定关联,如果催化金属均匀分布在零价铁表面,只需添加少量催化金属便能达到良好效果,如果制备条件不当,如催化金属在置换过程中发生聚集,或没有均匀分布在零价铁表面,则不能有效的和零价铁形成原电池体系,则催化脱氯效率会大大降低.

2.3　离子强度影响

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

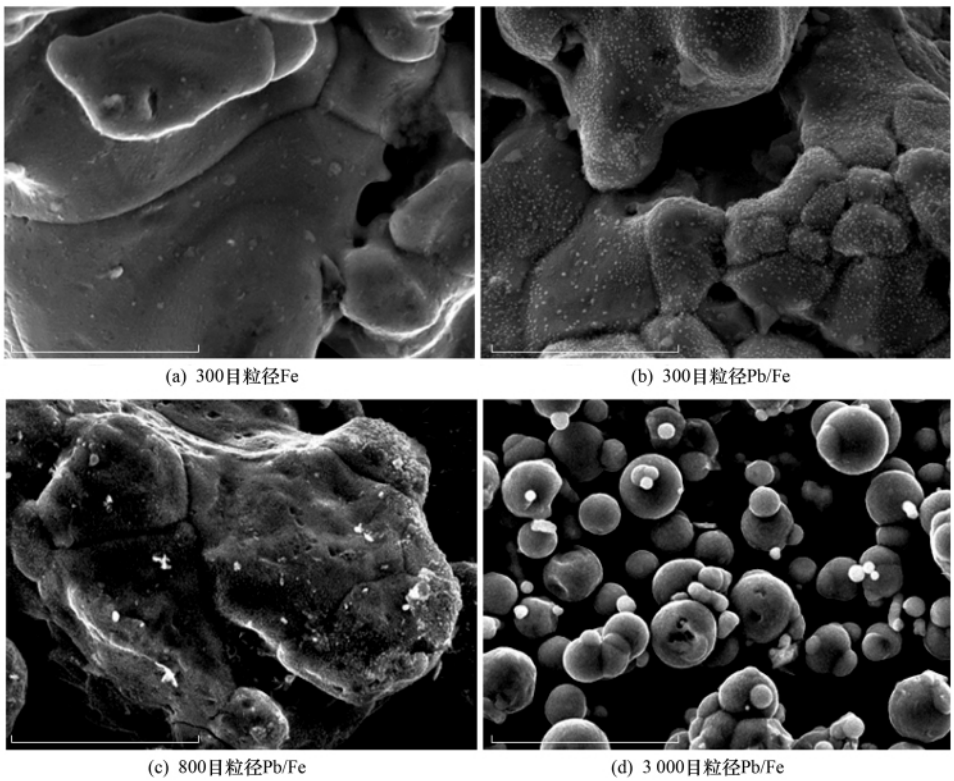


图5 不同粒径 Pb/Fe 表面微观形貌

Fig. 5 SEM of Pb/Fe particles with different particle sizes

增大反应溶液中的离子强度,可提高溶液的电导率,从而增强溶液的导电性能,加速金属铁的电化学氧化腐蚀. 涂传青[29]研究了水体中离子对零价铁脱氯二硝基甲苯影响,发现添加硫酸根离子、氯离子、铵离子和硝酸根离子均可以促进零价铁的还原活性的提高; 但是有些离子会对铁腐蚀产生其他影响,如水体中的磷酸根、硅酸根、碳酸根会和二价铁、三价铁反应生成磷酸盐沉淀,这些沉淀附着在零价铁表面,阻碍了铁与液相中反应物的有效接触. 硫酸钠在水相不会和铁的反应产物(Fe^{2+} 或 Fe^{3+})发生反应,本文选用硫酸钠来调节离子强度,研究离子强度对双金属体系脱氯 HCB 的影响. 图 6 为添加不同浓度硫酸钠的 HCB 脱氯率随时间的变化曲线. 在硫酸钠浓度分别为 0、0.05 和 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ 条件下,HCB 脱氯率分别达到了 93.5%、98.0% 和 98.9%,说明提高离子强度有利于 Ag/Fe 还原脱氯 HCB. 但相比于其他两个影响因素,离子强度对 HCB 脱氯的促进程度较小.

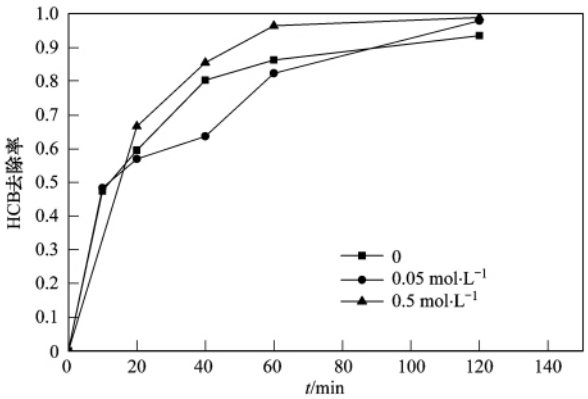


图6 不同离子强度下 HCB 脱氯率随时间变化

Fig. 6 HCB dechlorination rate in different ionic strengths

3 结论

(1) 基于零价铁的双金属体系中,Ag、Pb 和 Cu 对 HCB 脱氯都有显著的促进作用,3 种金属对 HCB 的脱氯催化能力依次为: Ag > Pb > Cu; 另外,适当提高催化双金属体系中的催化金属量有利于 HCB 的脱氯,但添加量过高会阻碍铁与溶液的接触,从而降低脱氯活性.

(2) 提高反应器中双金属的投加量可提高脱氯速率; 催化金属在还原体系中的分布对 HCB 脱氯有重要影响,均匀分散在颗粒表面的添加金属有利于脱氯反应.

(3) 离子强度对双金属体系脱氯 HCB 有一定促进作用,但相对前两个影响因素,其促进效果稍弱,故处理过程中无需调节溶液中的离子强度.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参考文献:

[1] Randi A S, Cocca C, Carbone V, *et al*. Hexachlorobenzene is a tumor co-carcinogen and induces alterations in insulin-growth factors signaling pathway in the rat mammary gland [J]. Toxicological Sciences, 2006, **89**(1): 83-92.

[2] Gustafson D L, Long M E, Thomas R S, *et al*. Comparative hepatocarcinogenicity of hexachlorobenzene, pentachlorobenzene, 1,2,4,5-tetrachlorobenzene, and 1,4-dichlorobenzene: application of a medium-term liver focus bioassay and molecular and cellular indices [J]. Toxicological Sciences, 2000, **53**(2): 245-252.

[3] Yang B, Deng S B, Yu G, *et al*. Bimetallic Pd/Al particles for highly efficient hydrodechlorination of 2-chlorobiphenyl in acidic aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(1-2): 76-83.

[4] Agarwal S, Al-abed S R, Dionysios D. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic systems for dechlorination of PCBs [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(10): 3722-3727.

[5] Choi J H, Kim Y H. Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 984-991.

[6] Lin C J, Liou Y H, Lo S L. Supported Pd/Sn bimetallic nanoparticles for reductive dechlorination of aqueous trichloroethylene [J]. Chemosphere, 2009, **74**(2): 314-319.

[7] Tee Y H, Bachas L, Bhattacharyya D. Degradation of trichloroethylene by iron-based bimetallic nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2009, **113**(22): 9454-9464.

[8] Schrick B, Blough J L, Jones A D, *et al*. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles [J]. Chemistry of Materials, 2002, **14**(12): 5140-5147.

[9] Lin C J, Lien S L, Liou Y H. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **116**(3): 219-228.

[10] Feng J, Lim T T. Iron-mediated reduction rates and pathways of halogenated methanes with nanoscale Pd/Fe: analysis of linear free energy relationship [J]. Chemosphere, 2007, **66**(9): 1765-1774.

[11] Nagpal V, Bokare A D, Chikate R C, *et al*. Reductive dechlorination of γ-hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **175**(1-3): 680-687.

[12] Wang X Y, Chen C, Chang Y, *et al*. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(2-3): 815-823.

[13] Ganesh K, Parshetti, Doong R. Dechlorination of chlorinated hydrocarbons by bimetallic Ni/Fe immobilized on polyethylene glycol-grafted microfiltration membranes under anoxic conditions [J]. Chemosphere, 2012, **86**(4): 392-399.

[14] Ma H, Huang Y P, Shen M W, *et al*. Enhanced dechlorination of trichloroethylene using electrospun polymer nanofibrous mats immobilized with iron/palladium bimetallic nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **211-212**(17): 349-356.

[15] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(12): 2045-2053.

[16] Han Y, Li W, Zhang M H, *et al*. Catalytic dechlorination of monochlorobenzene with a new type of nanoscale Ni(B)/Fe(B) bimetallic catalytic reductant [J]. Chemosphere, 2008, **72**(1): 53-58.

[17] Deng B L, Burris D R, Campbell T J. Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(15): 2651-2656.

[18] **廖娣劼,杨琦,李俊錡. 零价铁降解** 4-**氯硝基苯动力学研究** [J]. **环境科学,**2012, **33**(2): 469-475.

[19] LI T, Farrell J. Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(1): 173-179.

[20] Muftikian R, Fernando Q, Korte N. A Method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water [J]. Water Research, 1995 **29**(10): 2434-2439.

[21] Wei J J, Xu X H, Liu Y, *et al*. Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: reaction pathway and some experimental parameters [J]. Water Research, 2006, **40**(2): 348-354.

[22] Zhou T, Li Y Z, Lim T T. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **76**(2): 206-214.

[23] **卫建军. 纳米级** Pd/Fe **双金属对水中氯酚的催化脱氯研究** [D]. **杭州: 浙江大学,** 2004.

[24] Xu Y, Zhang W X. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, **39**(7): 2238-2244.

[25] Shih Y H, Chen Y C, Chen M Y, *et al*. Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, **332**(2-3): 84-89.

[26] Zhu N R, Luan H W, Yuan S H, *et al*. Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **176**(1-3): 1101-1105.

[27] **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.

[28] Kim Y H, Carraway E R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(10): 2014-2017.

[29] **涂传青. 金属铁与电解法还原难降解有机物反应机理和影响因素的研究** [D]. **上海: 同济大学,** 2006.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net