

降解氯苯类化合物研究进展

魏东洋¹, 刘芬^{1,2}, 许振成¹, 李杰²

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东广州 510655; 2. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃兰州 730070)

摘要 针对氯苯类化合物的结构、物化性质及污染现状, 从高级氧化法、生物法、还原法及其反应机理、特点和应用, 逐一介绍了氯苯类化合物处理方法, 重点对各种方法在氯苯类废水处理应用中的优、缺点进行了比较。最后对氯苯类化合物降解进行了展望, 针对实际废水制定适宜的联合处理技术是未来的研究热点之一。

关键词 氯苯类化合物; 高级氧化法; 生物降解法; 还原法

中图分类号 X592 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)32-15681-03

The Research Progress of the Degradation of Chlorobenzenes

WEI Dong-yang et al (South China Institute of Environmental Science, Guangzhou, Guangdong 510655)

Abstract According to the structure, physicochemical properties and pollution status of chlorobenzenes, the reaction mechanisms, characteristics and applications of advanced oxidation process, biological methods and reduction methods of treating wastewater of chlorobenzenes were discussed, and the advantages and disadvantages of these methods were compared. Finally, forecasted that joint treatment technique will become a research hotspot in treating chlorobenzenes wastewater in the future.

Key words Chlorobenzenes (CBs); Advanced oxidation process; Biodegradation; Reduction

氯苯类化合物(Chlorobenzenes, 简写 CBs)是指苯环上只有氢、氯原子的一类单环芳香族化合物, 共有 12 种同系物, 是化学性质较稳定的一类有机污染物, 在水中溶解度小, 可溶于醇、醚、苯等多种有机溶剂。广泛存在于染料、制药、农药和油漆等工业废水中, 易在环境中蓄积, 具有生物积累性, 在江河湖泊的水体、底泥、空气、土壤及生物体内甚至人乳中均有发现, 对人类健康和环境造成持久性危害, 是我国环境监测优先控制污染物^[1-7]。因此, 研究有效控制 CBs 污染显得尤为必要。

1 降解方法

1.1 高级氧化技术 利用高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, 简写 AOPs)降解 CBs 是目前研究最多的一种方法, 取得了一定成果。通过氧化剂、电、光照、催化剂等在反应中产生活性极强的自由基(如·OH)来加合、取代、电子转移、断键、开环, 达到降解 CBs 目的^[8]。

1.1.1 光催化氧化法。光化学氧化法是一种环境友好的催化新技术。自然环境中的部分近紫外光(290~400 nm)极易被有机污染物吸收, 在有活性物质存在时, 即发生强烈的光化学反应, 从而降解有机物。它的反应条件温和、氧化能力强、适用范围广^[9]。根据不同的光催化氧化剂, 可将其分为均相光催化氧化和非均相光催化氧化。

非均相光催化氧化以半导体能带理论为基础。当能量高于或等于禁带宽度的光照射催化剂时, 价带电子 e^- 被激发, 跃过禁带进入导带, 在价带上产生相应的电子空穴 h^+ , 产生具有高度活性的空穴-电子对。光致空穴具有很强的氧化能力, 可以将吸附在半导体表面的 OH^- 和 H_2O 氧化生成·OH, ·OH 再将难降解有机污染物氧化。催化剂作为一种具有氧化还原性质的载体, 表现出较强的金属-载体相互作用, 具有高储氧能力、氧化还原性能力和晶格氧的高活性, 其

自身的表面结构和氧化还原性质能影响到被负载的活性中心的催化性能^[10]。非均相光催化氧化的特点是不需要苛刻的操作条件, 紫外光、模拟太阳光和日光均可作为光源, 而且可以利用自然条件, 如空气作为催化促进物。

吴西宁等^[11]使用 $TiO_2-V_2O_5-WO_3$ 催化剂在温度为 300 °C 和气体空速为 7 000 h^{-1} 的反应条件下, 邻二氯苯分解率大于 90%。 $TiO_2-V_2O_5-WO_3$ 具有活性好、起活温度低等优点, 经连续 600 余 h 的使用评价, 催化剂活性无任何下降。Pd-Al₂O₃ 催化剂也有良好的催化效果、活性及稳定性^[12]。J. M. Giraudon 等^[13]比较了几种金属催化剂, 发现了氯苯 T₅₀ 值分别为: Pd-LaMnO₃₊₈ (243 °C) > Pd-LaFeO₃ (270 °C) > Pd-Al₂O₃ (348 °C) > Pd-LaCoO₃ (360 °C) > Pd-LaNiO₃ (408 °C), 说明在这几种催化剂中 Pd-LaMnO₃₊₈ 最具优势, 反应条件最易达到。Guan Y J 等^[14]研究了 VO_x-CeO₂ 催化剂分别经尿素、氨水、碳酸钠处理对其催化活性的影响, 发现其转化频率在 300 °C 分别为 4.9、1.6、0.8 h^{-1} 。夏璐等^[15]对非均相体系中降解对二氯苯的光敏剂筛选进行了研究, 通过光敏剂和二氧化钛协同非均相体系除去水中的对二氯苯, 筛选出光敏剂荧光桃红协同效果最佳。非均相光催化氧化降解速度快, 降解无选择性, 氧化反应条件温和, 投资少、耗能低、无二次污染, 能有效去除氯苯, 但有时会产生一些有害的光化物, 对环境产生二次污染。

均相光催化氧化是通过氧化剂在光的辐射下产生氧化能力较强的自由基而进行的。根据氧化剂的种类不同, 可将其分为 UV-H₂O₂、UV-O₃、UV-Fenton 及 UV-H₂O₂/O₃ 等系统。徐涛等^[16]采用 UV-H₂O₂ 邻二氯苯, 发现水中邻二氯苯极易被光化降解, 99% 以上的邻二氯苯可以在 6 min 内被降解去除, 93% 以上的 TOC 在 120 min 内也被降解去除。在一定范围内增加 H₂O₂ 的投入量可以加快邻二氯苯的降解去除速率, 中性或弱酸性环境较有利于光化降解反应的进行。魏东洋等^[17-18]发现 UV-O₃ 降解六氯苯有较好效果, 且反应满足准一级反应动力学规律。在 pH=6.24, HCB 初始浓度为 0.12 mg/L 的试验基准条件下, 60 min 内 HCB 去除率

基金项目 中央级公益性科研院所环保专项(206030201); 广东省自然科学基金(845106550100718)。

作者简介 魏东洋(1975-), 男, 甘肃靖远人, 博士, 高级工程师, 从事环境工程水污染控制及 POPs 类污染物消除机理研究。

收稿日期 2009-07-17

达到 62%,如添加助溶剂吐温 80(Tween280),去除率可达 70%,酸性条件下有利于反应的进行,提高体系的初始 pH 值不利于 HCB 的降解。均相光催化氧化具有设备简单、反应条件温和、操作方便、高效等优点,但是该方法处理费用高,只适用于低浓度、少量废水的处理。如将其作为 CBs 废水的预处理或深度处理方法,再与其他处理方法联用,则可以更好地降低废水处理成本,提高处理效率,拓宽该技术的应用范围。

1.1.2 超声催化技术。超声化学氧化法利用超声空化效应所带来的高温、高压来降解水中的有机污染物。在超声空化过程中,进入空化泡中的水蒸气在高温和高压下发生分裂及链式反应,产生 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 ,空化泡崩溃后 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 进入整个溶液中,不易或难挥发的有机物在空化泡气液上或进入本体溶液中同 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 进行氧化反应。目前,超声化学氧化法已成为一种极具前景的深度氧化技术。

Jiang 等^[19]用 500 kHz 的超声波对氯苯、1,4-二氯苯等降解研究表明,超声波可以快速有效地降解以上两种物质,且降解过程遵循表观一级反应动力学。可以检测到微量的中间产物,随着反应的进行,这些中间产物可以得到进一步降解。张良友等^[20]采用超声波-零价铁联合降解 1,2,4-三氯苯,研究发现反应符合拟一级动力学,其拟一级速率常数分别在 Fe^0 投加量 6 g/L 及初始 pH = 8.1 时达最大值,随着离子强度、超声功率的增大而增大,随着 C_0 的增大而减小。杨湘政^[21]等人对超声波-零价铁协同降解 CBs 的进行 QSPR 研究发现,CBs 分子的氯取代程度越大、极化率越大、亨利常数越大,越易降解。邹华生等^[22]研究得出结论:其他条件相同的情况下,采用多频率组合超声场能有效地提高氯苯的降解效果;正交超声场降解效果优于平行超声场;多频超声场中氯苯降解过程符合虚拟一级反应特征。

1.1.3 电催化氧化法。电催化氧化法通过电场的作用,利用有催化活性的电极反应直接或间接产生 $\cdot\text{OH}$,降解有机物。该方法因具有处理效率高、操作简便、与环境兼容等优点而引起研究者的广泛关注。但是该方法电流效率低、能耗高,在实现工业化中存在问题。因此,目前国内外研究重点集中在探索催化活性高、综合性能好的电极材料方面。

王建秋等^[23]采用三维电极法处理氯苯废水,研究发现增大外加槽电流、延长停留时间,氯苯去除率明显提高。在外加槽电流为 2.0 A、氯苯初始质量浓度为 1~200 mg/L、停留时间为 40~60 min、废水初始 pH = 7 的条件下,氯苯去除率可达 83% 以上。Aishah A. Jalil 等^[24]研究了乙腈溶液中氯苯类化合物的降解,在铂为阴极和锌为阳极,电流密度 60 mA/cm²,0℃的最佳条件下,氯苯可以完全脱氯。如果加入萘作为催化剂,可以加速脱氯,减少一半的反应时间。WANG J D 等^[5]对非均相电化学降解水中氯苯进行了研究,在初始试验条件为:氯苯浓度 50 mg/L、电流密度 15 mA/cm²、pH = 10、25℃、电解质浓度 0.1 mol/L 时,反应 90 min,可使绝大多数氯苯降解,反应产物为丁烯二酸和其他小分子酸。

1.2 生物法 近年来,微生物降解 CBs 一直备受关注。一些学者发现,环境中的微生物在与氯苯的长期接触过程中,由于基因簇相互联结、杂交变异,产生出了具有降解氯苯能

力的基因特性,分离出这些微生物,验证了降解质粒的存在,并通过驯化,克隆基因的表达加强了降解能力^[25]。

1.2.1 好氧微生物。CBs 生物降解的关键是氯代基的去除。甘平等^[26]从某染料厂和某毛纺厂活性污泥中分离出能够生长于 1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯和六氯苯的 4 种微生物。在好氧条件下,该混合菌能够以 1,4-二氯苯和 1,2,4-三氯苯为唯一碳源和能源,降解产物 Cl^- 浓度的变化与微生物生长周期有关,氯取代数越多,CBs 越难被好氧降解。王芳等^[27]采用同位素示踪法从氯苯污染土壤中筛选到能将 1,2,4-三氯苯高效降解为 CO_2 的细菌 E3 和 F2。E3 和 F2 能在含 1,2,4-三氯苯的无机盐培养基中彻底降解 1,2,4-三氯苯生成 CO_2 ,30 d 降解率达到 90% 以上,其中 58% 和 46% 矿化为 CO_2 ,同时形成一定量的微生物生物量。宋蕾等^[28]通过筛选得到以 1,2,4-三氯苯为唯一碳源的降解菌——施氏假单胞菌(*Pseudomonas Stutzeri*),T7 中提取到一个约 40 kb 的质粒 pT7,将质粒转化到不能利用 1,2,4-TCB 的大肠杆菌 *E. coli* JM109 中,发现转化子 *E. coli* JM109(pT7) 获得了降解能力,说明该质粒为降解质粒;并通过试验证实 pT7 降解 1,2,4-三氯苯过程中的部分中间产物分别为 2,3,5-三氯-2,4-己二烯二酸、2,5-二氯-2,4-二烯-1,4-内酯-己酸、2,5-二氯-4-氧代-2-烯己二酸。白腐真菌生物过滤塔降解氯苯气体也有较好的效果。王灿等^[29-31]的试验表明:氯苯降解产物有盐酸、乙酸、甲酸、酚和氯酚,进气流量降低可显著提高去除率,而去除速率主要取决于进口负荷,随进口负荷的降低而下降。

1.2.2 厌氧微生物。CBs 的厌氧降解主要通过还原脱氯机理完成。在厌氧或缺氧条件下,环境的氧化还原电位较低,电子云密度较低的苯环在酶作用下很容易受到还原剂的亲核攻击,氯原子极易被亲核取代,显示出较好的厌氧生物降解性。因此,在厌氧或缺氧条件下,CBs 的生物降解性随氯原子的增多而提高。王玉芬等^[32]用球形红细菌降解邻二氯苯,在厌氧光照条件下球形红细菌的最佳生长和邻二氯苯的最佳降解条件为:pH = 7.0,温度为 30℃,接种量 10%,在该条件下,邻二氯苯的去除率可达 90% 以上。TURLOUGH F. GUERIN^[33]处理氯苯污染土壤为本土微生物群落增加碳源,提高微生物的降解速度,在 2~3 周内去除 90% 的 1-2 邻二氯苯。在微生物降解氯苯的研究过程中,JECHOREK M 等^[34]发现,用混合菌种降解氯苯的效果优于纯种菌。

1.3 还原法 近年来发展起来的零价金属还原脱氯技术为水中氯苯类化合物的处理提供了一种新的途径,即采用化学还原法脱除氯苯类化合物中的氯元素,使其变成氯离子,CBs 变成母体烃类,以达到无毒或低毒的目的。

谢凝子等^[35]采用钯铁双金属体系在常温常压下对二氯苯的 3 种同分异构体进行了快速催化还原脱氯的研究。当二氯苯类化合物浓度约为 0.45 mmol/L,0.03% Pd-Fe 加入量为 1 g/40 ml 氯苯,25℃条件下,经过 90 min 反应,3 种二氯苯的还原率均在 80% 以上。还原脱氯的速率为:1,2-DCB > 1,3-DCB > 1,4-DCB,酸性环境有利于二氯苯脱氯。WANG Z Y 等^[36]采用零价精炼铁对 γ 六氯苯脱氯,在 pH = 6.73,25℃,铁投加量为 10 g/L 时, γ 六氯苯会迅速的脱氯,产物为苯或氯苯。锌粉和铁碳双极对氯苯类的降解也能达到很好的

效果^[37-38]。

利用还原法去除 CBs 具有反应条件温和、反应器简单、设备及运行成本低和毒性副产物少等优点,是极具应用前景的方法之一。采用纳米级的零价金属颗粒可增大反应的表面积,提高反应效率,可取得更好的脱氯效果^[39]。

2 结语

现有的氯苯降解技术虽然取得了一定进展,但大多处于实验室研究阶段。高级氧化技术因条件苛刻、投资高、反应器制造复杂等缺点,很难规模处理氯苯类废水,仅适用预处理或后处理。利用微生物降解 CBs 是很有前景的环境清除技术,但微生物降解氯苯的反应机理尚不完全清楚,且外部环境对微生物生长和氯苯降解的影响很大,如何克服环境的影响是实际应用的难点。虽然还原法处理氯苯有一定优势,但随着处理过程大量金属离子进入废水,造成了新的污染,零价金属的高消耗也造成了实际应用的困难,因此零价金属的回收利用是一个研究热点。随着 CBs 在监测、风险评估方面的不断进步和排放标准法规的相应调整,今后不仅要 CBs 的降解进行研究,而且要根据排放标准和经济技术可行性等选择合适的工艺,进一步研究高级氧化和生物处理、还原技术的有机结合将是国内外研究者应关注的一个重点,可考虑几种技术联合使用,以降低处理费用。

参考文献

- [1] 张映映,冯流,刘征涛.长江口区域水体半挥发性有机污染物健康风险评估[J].环境科学研究,2007,20(1):18-23.
- [2] WANG Y W,ZHANG Q H,LI J X. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China[J]. Chemosphere,2007,68(9):1683-1691.
- [3] HARUHIKO NAKATA,YUKO HIRAKAWA,MASAHIRO KAWAZOE, et al. Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region [J]. China Environmental Pollution, 2005,133(3):415-429.
- [4] 于慧芳,赵旭东,张晓鸣,等.1982至2002年北京地区人乳中有氯农药水平监测[J].中华预防医学杂志,2005,39(11):22-25.
- [5] WANG J D,MEI Y,LIU C L, et al. Chlorobenzene degradation by electro-heterogeneous catalysis in aqueous solution: intermediates and reaction mechanism [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008,20(11):1306-1311.
- [6] 王硕,戴炳业,张岩.氯苯类化合物测定方法的研究现状[J].天津科技大学学报,2008,23(1):83-86.
- [7] 中国标准化管理委员会. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [8] 李凡修,梅平,李方敏.高级氧化技术在氯苯类废水处理中的应用研究进展[J].长江大学学报:自然科学版,2008,5(1):97-102.
- [9] HOFFMANN M R,MAHNENANN D A. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rec,1995,95:69-73.
- [10] 关亚军.二恶英吸附及 CeO₂ 和 VO₂/CeO₂ 催化剂上氯苯催化氧化研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所,2007:55.
- [11] 吴西宁,庞菊玲,曹武轩,等.催化氧化法分解邻二氯苯[J].工业催化,2003,11(11):45-48.
- [12] VINOD KUMAR J,LINGAIAH N,RAMA RAO K S, et al. Investigation of palladium species in Pd/Al₂O₃ catalysts prepared by radiolysis method [J]. Catalysis Communications,2009,10(8):1149-1152.
- [13] GIRAUDON J M,ELHACHIMI A,LECLERCQ G. Catalytic oxidation of

- chlorobenzene over Pd/perovskites [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2008,84(1/2):251-261.
- [14] GUAN Y J,LI C. Effect of CeO₂ redox behavior on the catalytic activity of a VO₂/CeO₂ catalyst for chlorobenzene oxidation [J]. Chinese Journal Catalysis,2007,28(5):392-394.
- [15] 夏璐,黄明孙,潘孝勋,等.非均相体系中降解对二氯苯的光敏剂筛选[J].化工技术与开发,2006,35(1):1-4.
- [16] 徐涛,肖贤明,刘红英. UV/H₂O₂ 光化降解水中邻二氯苯的反应机理[J]. 中国环境科学,2004,24(5):547-551.
- [17] 魏东洋,贾晓珊,陆桂英,等.水中六氯苯的高级氧化降解机理及其动力学探讨[J].环境科学,2008,29(5):1277-1283.
- [18] 魏东洋,陆桂英,刘广立,等.六氯苯的 O₃ 及 UV/O₃ 高级氧化降解试验研究[J].环境工程学报,2007,7(1):24-28.
- [19] JIANG Y. Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solution [J]. Ultrasonics Sonochemistry,2002,9(6):317-323.
- [20] 张良长,戴友芝,田凯勋,等.超声波/零价铁联合降解1,2,4-三氯苯特性研究[J].水处理技术,2008,34(11):39-43.
- [21] 杨湘政,戴友芝.超声波/零价铁协同降解氯苯类化合物的 QSPR 研究[J].环境科学与技术,2007,30(11):38-41.
- [22] 邹华生,林岗,肖磊.多频率组合平行正交超声场降解氯苯的研究[J].环境科学与技术,2008,31(2):16-19.
- [23] 王建秋,夏明芳,徐炎华.三维电极法处理氯苯废水[J].化工环保,2007,27(5):399-403.
- [24] AISHAH A JALIL,FATIMAH N,PANJANG A, et al. Complete electrochemical dechlorination of chlorobenzenes in the presence of naphthalene mediator [J]. Journal of Hazardous Materials,2007,148(1/2):1-5.
- [25] FENNEL DONNA E,IVONNE NIJENHUIS,SUSAN F WILSON, et al. Dehalococcoides ethenogenes strain 195 reductively dechlorinates diverse chlorinated aromatic pollutants [J]. Environmental Science and Technology,2004,38(7):2075-2081.
- [26] 甘平,樊耀波,王敏健.氯苯类化合物的生物降解[J].环境科学,2001,22(3):48-51.
- [27] 王芳,DÖRFLER U,SCHMID M,等.1,2,4-三氯苯矿化菌的鉴定与功能分析[J].环境科学,2007,28(5):1082-1087.
- [28] 宋蕾,王慧,施汉昌.质粒 p17 降解三氯苯的功能研究[J].中国环境科学,2007,27(1):121-124.
- [29] 王灿,席劲瑛,胡洪营,等.白腐真菌生物过滤塔处理氯苯气体的研究[J].环境科学,2008,29(2):500-505.
- [30] WANG C,XI J Y,HU H Y, et al. Biodegradation of gaseous chlorobenzene by white-rot fungus phanerochaete chrysosporium [J]. Biomedical and Environmental Sciences,2008,21(6):474-478.
- [31] WANG C,XI J Y,HU H Y. Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products [J]. Chemosphere,2008,73(8):1167-1171.
- [32] 王玉芬,张肇铭,胡筱敏,等.球形红细菌厌氧降解邻二氯苯及其机理研究[J].微生物学通报,2008,35(5):666-673.
- [33] TURLOUGH F GUERIN. Ex-situ bioremediation of chlorobenzenes in soil [J]. Journal of Hazardous Materials,2008,154(1/3):9-20.
- [34] JECHOREK M. Cometabolic degradation of chlorinated aromatic compounds [J]. Journal of Biotechnology,2003,102(1):93-98.
- [35] 谢凝子,邱罡,陈少瑾.钯铁双金属体系还原脱氯水中二氯苯同分异构体[J].农业环境科学学报,2008,27(2):758-761.
- [36] WANG Z Y,PENG P A,HUANG W L. Dechlorination of γ -hexachlorocyclohexane by zero-valent metallic iron [EB/OL]. (2009-03-18). <http://www.elsevier.com/locate/jhazmat>.
- [37] 谢凝子,邱罡,陈少瑾. 锌粉对 1,2,4-三氯苯的脱氯性能 [J]. 化工环保,2007,27(3):227-229.
- [38] 许德才,刘开成,杨骥,等.铁炭双极还原法处理 1,4-二氯苯废水[J].环境化学,2008,27(1):114-116.
- [39] ZHU B W,LIM T T,FENG J. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe⁰ particles supported on chitosan and silica [J]. Chemosphere,2006,65(7):1137-1145.