超声强化雷尼镍活化新生氢气对水中三氯生的降解机制

王未来¹, 吴雨¹, 王凯旋², 裴元生¹, 牛军峰^{1,3*}

1. 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875;

2. 大连理工大学环境学院工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024;

3. 东莞理工学院生态环境工程技术研发中心, 东莞 523808

* 联系人, E-mail: junfengn@bnu.edu.cn

2020-10-10 收稿, 2020-12-07 修回, 2020-12-07 接受, 2020-12-09 网络版发表

国家杰出青年科学基金(51625801)、广东省高校创新团队项目(2016KCXTD023)和广东省高等学校珠江学者岗位计划(2017)资助

摘要 催化加氢脱氯是实现水中三氯生(triclosan, TCS)降毒去稳的有效方法. 实际应用中, 对贵金属催化剂的过度依赖和密闭的加压反应体系是制约该方法工业化应用的关键因素. 本研究以阴极析氢反应产生的新生氢气(nascent H_2 , Nas- H_2)作为雷尼镍(Raney Ni, R-Ni)催化剂的氢源, 建立了温和条件下三氯生高效还原脱氯的催化加氢体系. 结果表明, 雷尼镍/新生氢气体系中三氯生的还原遵循准一级反应动力学, 反应2.0 h后, 三氯生的转化率为96.3%, 脱氯率为68.8%. 其中, 雷尼镍活化新生氢气产生的吸附态氢原子(hydrogen adatoms, H_{ads}^*)为反应性物种. 为了深化三氯生加氢脱氯, 向反应体系中引入超声波(ultrasonic, US), 三氯生转化率及脱氯率分别增至99.0%和86.5%, 新生氢气的原子利用率达到了0.21%. 超声增强的氢化性能归因于空化作用提高了雷尼镍催化活性, 并将新生氢气泡破碎为易活化的纳米氢(nanoscale H_2 , Nano- H_2)气泡, 促进了 H_{ads}^* 的产生, 增加了反应物种之间的有效碰撞次数. 通过对反应中间产物的测定分析, 提出了三氯生逐级加氢脱氯的反应去除机制, 反应最终产物为2-羟基二苯醚. 该研究可望应用于水中多卤代有机污染物的高效脱卤.

关键词 超声, 雷尼镍, 新生氢气, 三氯生, 还原脱氯

三氯生是一种具有高效抑杀作用的广谱抗菌剂, 广泛应用于杀菌剂、消毒液、肥皂、牙膏等药品与个人护理品中^[1]. 据报道, 国内外每年使用的三氯生多达1500 t^[2]. 含三氯生的产品经使用后, 大部分经生活污水进入污水处理厂^[3]. 然而, 三氯生稳定的卤代芳香结构使其具有良好的化学惰性, 进入污水处理厂的三氯生仅部分被降解, 剩余的三氯生及其副产物进入水环境后仍会对生态安全和人体健康构成潜在威胁^[4,5]. 研究发现, 环境中的三氯生对藻类、发光细菌、浮游动物和鱼类等的生长和代谢均表现出显著的生物毒性^[6,7]. 此外, 三氯生可通过皮肤和口腔与人体直接接触引发过敏性皮炎, 也可经食物链间接在体内积累, 进而扰

乱人体的正常内分泌功能^[8,9]. 因此, 研发水中三氯生的高效处理技术具有重要的理论意义和应用价值.

催化加氢脱卤是实现水体中卤代有机物降毒去稳的有效方法^[10,11], 其作用机理为: 吸附在催化剂上的氢分子和卤代物生成的活性物种有效降低了氢化脱卤反应的活化能, 使脱卤反应沿着一条能量较低的途径发生^[12,13]. 以钯为代表的贵金属催化剂因与氢气和卤素具有良好的亲和力而受到广泛关注^[14,15]. 为了降低水处理成本, 研发廉价催化加氢体系是提高脱卤技术适用性的关键. 雷尼镍作为一种廉价易得的骨架金属催化剂, 是贵金属催化剂的良好替代品^[16,17]. 然而, 与贵金属催化剂相比, 其加氢活性相对较低, 在处理多卤代

引用格式: 王未来, 吴雨, 王凯旋, 等. 超声强化雷尼镍活化新生氢气对水中三氯生的降解机制. 科学通报, 2021, 66: 1923–1932

Wang W L, Wu Y, Wang K X, et al. Ultrasonic-enhanced nascent H_2 activation on Raney Ni for the degradation of triclosan (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1923–1932, doi: 10.1360/TB-2020-1277

有机污染物时存在脱卤不彻底的潜在风险^[18]。此外,氢气作为使用频次最高的加氢还原剂,具有水相溶解度低、停留时间短的不足,阻碍了催化剂对其吸附与活化。为解决上述问题,目前催化加氢实验通常在密闭的加压环境中进行以提高污染物氢化效率,而这显著增加了氢化体系的设备需求、能量消耗和运营风险^[19,20]。

针对以上存在的技术难题,本研究选用雷尼镍作为加氢催化剂,通过改进现有外部大量通氢气还原脱卤方法^[21,22],创新性构建了以电化学析氢反应原位供应氢气的开放研究体系。与常规氢气(氢气瓶)相比,析氢反应原位产生的微小新生氢气气泡具有在水相中更高的溶解度和更长的停留时间^[23],可有效提高催化剂对其活化效率^[24]。此外,基于超声空化产生的极强冲击波、微射流和振动搅拌,可以增强界面之间的物质转移和化学反应,能促进催化剂表面的更新和活化^[25,26],因此,向反应液中引入超声波以提高加氢脱氯效率。研究了不同电流密度、催化剂添加量和超声功率下,雷尼镍/新生氢气系统对水中三氯生的还原脱氯效率,揭示了三氯生加氢脱氯机制。

1 材料与方法

(i) 材料与试剂。雷尼镍催化剂(90%Ni, w/w)购自上海韶源试剂有限公司;三氯生(97%, w/w)、硫酸钠(99%, w/w)、甲酸(99%, v/v)、氢氧化钠(96%, w/w)均为分析纯试剂,购自上海麦克林生物化学有限公司;甲醇(scbayer, 德国)购自东莞市谱标实验器材科技有限公司。

(ii) 催化剂的表征。采用德国Zeiss Sigma 500型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)观察催化剂的微观形貌,加速电压为5.00 kV,工作距离为8.5 mm;采用美国ASAP 2460型比表面积及孔径测定仪(Brunauer-Emmett-Teller, BET)在77 K下通过氮气吸附脱附实验测定催化剂孔径和比表面积,测试前催化剂在室温下真空干燥16 h;采用荷兰Thermo ARL SCINTAGXTRA型X射线粉末衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD)对催化剂晶相组成进行表征分析。

(iii) 催化加氢实验。在质子交换膜(N211, 美国杜邦)隔开的双极室反应器中进行三氯生加氢实验。阴极板为钛板,阳极为钨铈电极,极板间距为2.0 cm,电极有效工作面积为50 mm×50 mm。以0.1 mmol L⁻¹的氢氧化钠水溶液配置浓度为30 mg/L的三氯生反应液,电解液

为20 mmol L⁻¹的硫酸钠溶液。在批次实验中,阴极室加入90 mL三氯生反应液,阳极室加入等量的硫酸钠电解液。采用磁力搅拌(IKA RCT basic, 德国)加强阴极液的传质效率,转速设定为900 r/min;采用可调节直流电源(DH1718G, 中国)提供电能;采用超声波细胞破碎系统(130 W, 20 kHz, SONICS, 美国)向阴极液提供超声空化作用。

通过单因素变量法对反应参数进行优化:固定阴极液中催化剂添加量为1.5 g/L,分别调节电流密度为0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0和10.0 mA/cm²,研究不同电流密度下新生氢气的析出量对三氯生加氢脱氯的影响;在选定的电流密度下,在0.0~3.0 g/L范围内调节催化剂添加量,探究催化剂添加量对三氯生加氢脱氯的影响;为进一步提升催化加氢效率,在上述选定的反应条件下,引入不同功率密度(0.29~1.44 W/cm³)的超声波,探究超声空化对三氯生加氢脱氯的作用机制。在设定的采样时间,采用0.22 μm PES滤头取样1.5 mL进行分析测定。

(iv) 分析方法。采用配备BEH-C18(1.7 μm, 2.1 mm×50 mm, Waters, 爱尔兰)色谱柱和光电二极管阵列检测器的超高效液相色谱仪(ACQUITY UPLC H-Class, Waters, 美国)测定反应液中三氯生的浓度。流动相A为甲醇,流动相B为0.1%甲酸水溶液。流动相A:B=80:20,流速为0.2 mL/min,运行时间为3.0 min。检测器检测波长为281 nm,色谱柱温度保持在35°C。采用超高效液相质谱联用仪(ACQUITY UPLC H-Class/XEVO TQD, Waters, 美国)电喷雾负离子模式测定三氯生还原产物,扫描范围为100~300 m/z。通过对比保留时间和质谱图,识别还原产物。

采用配备AG11-HC保护柱(4 mm×50 mm, Dionex IonPacTM, 美国)、AS11-HC分析柱(4 mm×250 mm, Dionex IonPacTM, 美国)、电解再生抑制器(Dionex ASRS 300, 4 mm, 上海赛默飞科技)和电导检测器的离子色谱(ICS-5000+, 美国赛默飞世尔科技)测定溶液中氯离子浓度。流动相为30 mmol L⁻¹氢氧化钠溶液,流速为1.2 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

雷尼镍微观形貌如图1(a)和(b)所示,雷尼镍催化剂由不规则微米级块状颗粒构成,颗粒具有疏松的海绵

图1 (网络版彩色)雷尼镍催化剂的表征。(a), (b) FESEM图像; (c) 等温吸附脱附曲线; (d) XRD表征谱图

Figure 1 (Color online) Characterization of Raney Ni catalyst. (a), (b) FESEM images; (c) isothermal adsorption and desorption curve; (d) XRD characterization spectrum

多孔结构, 该结构可有效增加其比表面积和活性位点。结合氮气吸附脱附实验测定其比表面积为 $8.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径为 10.3 nm (图1(c)). 此外, 等温线和回滞环类型表明, R-Ni催化剂为狭缝或楔形孔结构。通过X射线粉末衍射表征分析(图1(d)), 2θ 值在 44.35° , 52.10° , 61.68° , 77.76° 处的峰值分别对应金属镍(111), (200), (110), (220)平面^[24], 该磁性组分赋予雷尼镍良好的回收性能。

2.2 电流密度及催化剂添加量对三氯生加氢还原的影响

固定催化剂添加量为 1.5 g/L , 研究电流密度对三氯生转化率和脱氯率的影响(图2(a), 表1)。电流密度在 $0.0 \sim 6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 范围内, 随着电流密度的增加, 三氯生的转化率和脱氯率分别从 25.7% , 12.1% 增至 96.3% , 68.8% ; 进一步增大电流密度, 三氯生的转化率与脱氯率基本不再升高。主要原因是, 随着电流密度增加($0.0 \sim 6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 溶液中可用氢气逐渐增加, 有助于雷尼镍催化新生氢气产生更高浓度的 H_{ads}^* ; 当电流密度达到 $6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 后, 新生氢气产量对添加的雷尼镍催化剂活性位饱和, 此时催化剂活性成为反应限速步骤, 因此

继续增加电流密度不会对三氯生氢化效率产生更大影响^[27]。此外, 无电流添加时($0.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 氢化反应仅发生在最初的 30 min 内, 这归因于雷尼镍催化剂在制备过程中自身吸附有一定量的氢气^[28], 在最初 30 min 内雷尼镍活化自身氢气参与反应, 30 min 后反应因吸附的氢气耗尽而终止。进而选定电流密度 $6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 探究雷尼镍添加量对三氯生加氢脱氯性能的影响(图2(b), 表1)。由实验结果可知, 随着催化剂加入量从 0.0 g/L 增加至 3.0 g/L , 反应 2.0 h 后, 三氯生转化率与脱氯率分别从 0.0% , 0.0% 增加至 97.6% , 79.3% , 这是由于催化剂量的增加为氢气提供了更多的活化位点, 提高了其活化效率。催化剂加入量为 0.0 g/L 时, 反应液中未检测到氯离子, 说明单独的新生氢气无法实现三氯生中氯原子的取代消除, 排除了阴极板对三氯生的直接还原。

三氯生加氢反应动力学(图2(c), (d); 表1)研究发现, $-\ln(C/C_0)$ 与时间 t 之间具有良好的线性关系(各反应条件下的相关系数均在 0.95 以上), 说明雷尼镍/新生氢气体系中三氯生氢化还原遵从准一级反应动力学。当电流密度由 $2.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增加至 $6.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 动力学常数增加了 2.11 倍, 此后继续增大电流密度至 $10.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$,

图2 (网络版彩色)三氯生加氢脱氯实验. 电流密度(a)和催化剂添加量(b)对三氯生转化率的影响; 不同电流密度(c)及催化剂添加量(d)下的三氯生加氢动力学

Figure 2 (Color online) Hydrodechlorination experiments of triclosan. Effects of current density (a) and catalyst dosage (b) on the conversion ratios of triclosan; kinetics of triclosan hydrogenation under different current densities (c) and catalyst dosages (d)

表1 各反应条件下的脱氯率、动力学常数(k)及相关系数(R^2)

Table 1 Dechlorination ratio, kinetic constant (k) and correlation coefficient (R^2) under each reaction condition

参数	电流密度(mA/cm ²)						催化剂添加量(g/L)				
	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	0.0	0.5	1.0	1.5	3.0
脱氯率(%)	12.13	34.08	51.07	68.81	70.35	69.97	0.0	23.17	50.23	68.81	79.25
$k(h^{-1})$	—	0.65	1.26	2.02	1.96	2.08	—	0.48	0.93	2.02	2.87
R^2	—	0.95	0.99	0.99	0.99	0.99	—	0.98	0.98	0.99	0.99

k 值仅增加了0.03倍. 随着催化剂量增加(0.5~3.0 g/L), k 值显著增大(0.48~2.87), 当催化剂加入量由1.0 g/L增加至1.5 g/L时, k 值增幅最大(1.17倍). 因此, 选取电流密度6.0 mA/cm² (氢气理论产量为1.05 mL/min)、催化剂添加量1.5 g/L进行以下研究. 此时, 初始浓度为30 mg/L的三氯生在2.0 h内转化率为96.3%, 脱氯率为68.8%.

以上研究表明, 只有雷尼镍和新生氢气共存条件下才能有效实现三氯生的氢化脱氯. 体系氢化性能受可用氢气和催化剂活性位点共同影响: 当催化剂添加量一定时, 对新生氢气需求量具有饱和值; 而控制新生氢气产量恒定时, 动力学常数与催化剂的添加量成正比. 结合催化加氢反应机理, 提出以下三氯生氢化反应

步骤(反应式R1~R4):

其中, 析氢反应原位生成的微小新生氢气泡可为开放的催化加氢体系提供氢源, 并显著降低了目前催化加氢体系对氢气的需求量(≥ 10 mL/min)^[15,22]. 该氢化体系为实现氢源的定量供应与消耗提供了有效途径.

2.3 超声增强的三氯生氢化脱氯

以上研究表明, 雷尼镍活化新生氢气产生的 H_{ads}^*

可实现水环境中三氯生的加氢脱氯。然而,实验仍面临三氯生转化率高(96.3%)、脱氯率低(68.8%)的问题。为实现三氯生的深度脱氯,向催化加氢系统中引入超声空化作用(图3(a))。反应液超声功率密度为0.29 W/cm³时,三氯生转化率和脱氯率分别降至91.6%和59.6%。然而,当反应液超声功率密度增至0.58 W/cm³时,三氯生转化率和脱氯率分别增至99.0%和86.5%。继续增加反应液超声功率密度至0.87, 1.16和1.44 W/cm³,三氯生转化率和脱氯率变化甚微。与之对应,不同超声功率密度下的三氯生还原反应动力学(图3(b))呈现相同变化趋势。

式(1)~(6)计算了当反应液超声功率密度为0.58 W/cm³时,新生氢气的原子利用率:

$$V(\text{H}_2) = 1.05 \text{ mL/min} \times 120 \text{ min} = 126 \text{ mL}, \quad (1)$$

$$m(\text{H}_2) = V(\text{H}_2)/V_m = 5.625 \text{ mmol}, \quad (2)$$

$$m(\text{H}\cdot) = m(\text{H}_2) \times 2 = 11.25 \text{ mmol}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} m(\text{TCS}) &= 0.1036 \text{ mmol/L} \times 0.09 \text{ L} \\ &= 9.324 \times 10^{-3} \text{ mmol}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$m(\text{Cl}^-) = m(\text{TCS}) \times 3 \times 86.5\% = 0.024 \text{ mmol}, \quad (5)$$

$$\eta = m(\text{Cl}^-)/m(\text{H}\cdot) = 0.21\%, \quad (6)$$

其中, $V(\text{H}_2)$ 为反应中理论新生氢气的总产量, $m(\text{H}_2)$ 为理论产生新生氢气的物质的量, V_m 为标准状态下气体的摩尔体积, $m(\text{H}\cdot)$ 为理想 H_{ads}^* 的产量, $m(\text{TCS})$ 为反应液中三氯生的物质的量, $m(\text{Cl}^-)$ 为反应中氯原子的去除量, η 为氢源原子利用率。由计算结果可知,该加氢体系下新生氢气的原子利用率 η 为0.21%,考虑到电化学析氢效率,实际的氢源利用率要高于此计算值。

为揭示超声空化作用对催化加氢体系性能增强的机制,开展了超声空白对照实验。当不同超声功率密度单独作用于反应液时,2.0 h后三氯生的转化率与脱氯率接近于零,表明单独超声无法实现三氯生中碳氯键的断裂,证实了超声是通过间接作用加速三氯生氢化脱氯。当超声功率密度从0.00 W/cm³增大至1.44 W/cm³时,反应液终点温度从21.0°C增高至61.0°C,而此过程中三氯生的氢化率并未呈现明显增加趋势(图3(a))。当超声功率密度为0.29 W/cm³时,反应液温度增高至32.5°C,三氯生的氢化效率反而降低,表明该反应中反应液温度升高不是体系氢化活性增强的主要因素。

实验记录了反应开始5 min后,不同超声功率密度下溶液的丁达尔效应(图3(c))。结果表明,超声功率密度为0.00, 0.29和0.58 W/cm³时,丁达尔效应强度与三氯生氢化率相对应(丁达尔效应强度: 0.29 W/cm³ <

图3 (网络版彩色)超声强化三氯生氢化脱氯实验。不同超声功率密度对三氯生氢化率(a)及反应动力学(b)的影响; (c) 不同超声功率密度下溶液的丁达尔效应

Figure 3 (Color online) Ultrasonic-enhanced hydrodechlorination experiments of triclosan. Effects of different ultrasonic power densities on the hydrogenation rates (a) and reaction kinetics (b) of triclosan; (c) the Tyndall effect of the solution under different ultrasonic power densities

$0.00 \text{ W/cm}^3 < 0.58 \text{ W/cm}^3$; 三氯生氢化率: $0.29 \text{ W/cm}^3 < 0.00 \text{ W/cm}^3 < 0.58 \text{ W/cm}^3$). 在 0.29 W/cm^3 的超声功率密度下, 反应液中以稳态空化为主, 此时产生的新生氢气气泡聚集为大的氢气泡从水中消除^[29,30], 因而溶液表现出更弱的丁达尔效应. 由于部分新生氢气从反应液中消除, 未有足够的氢气与雷尼镍作用形成 H_{ads}^* , 因此表现出较低的三氯生氢化效率. 当超声功率密度达到 0.58 W/cm^3 时, 反应液中稳态空化转为瞬态空化, 新生氢气气泡被破碎为更小的纳米氢气泡, 因而呈现出更强的丁达尔效应, 而且, 随反应液中超声功率密度的继续增大, 丁达尔效应增强(纳米氢气泡浓度增加)^[31]. 在新生氢气生成量不变的情况下, 更小的纳米氢气泡具有更大的比表面积, 这有利于其在催化剂表面吸附与活化; 此外, 根据斯托克斯定律可知, 气泡在水中的上升速度与气泡直径的平方成正比, 因此, 纳米氢气泡的产生进一步延长了氢气在反应液中的停留时间, 这可有效提高氢源的利用效率^[23].

然而, 上述实验已经证实, 雷尼镍添加量为 1.5 g/L 时, 6.0 mA/cm^2 电流密度下产生的新生氢气体量已对催化剂活性位饱和. 因此, 更多纳米氢气泡的生成不应影响三氯生的加氢效率. 结合前期报道, 瞬时空化产生的微射流可确保催化剂的高度分散, 促进更多活性位的暴露^[25]. 因此, 实验引入超声后, 雷尼镍催化活性得到增强, 可以进一步活化溶液中的纳米氢气泡, 进而促进三氯生氢化率的提高. 此外, 瞬时空化对溶液的剧烈搅拌有利于催化剂表面的更新与活化, 加速传质与反应发生^[32]. 根据以上讨论分析, 绘制了图4所示的超声添加前后三氯生催化加氢机理图. 值得注意的是, 超声功率密度大于 0.58 W/cm^3 后, 三氯生脱氯率基本稳定, 说明随着超声功率密度的增加, 雷尼镍的催化活性并未成比例增强; 超声功率密度大于 0.58 W/cm^3 后, 受雷尼镍催化活性制约, 三氯生氢化脱氯达到新的平衡. 以上讨论很好地解释了超声辅助雷尼镍活化新生氢气还原三氯生的实验结果, 对催化加氢体系构建与参数调节具有一定的指导意义.

2.4 超声作用下雷尼镍/新生氢气脱氯三氯生的重复性能

R-Ni 催化剂的活性组分为零价金属镍^[24], 在阴极析氢反应形成的碱性 ($\text{pH} \approx 12.5$) 环境下, 镍离子的溶出被抑制, 这很好地维持了雷尼镍催化剂的稳定性和活性^[33]. 基于雷尼镍催化剂良好的磁回收性能, 考察了

图4 (网络版彩色)雷尼镍/新生氢体系下超声强化三氯生脱氯机理图

Figure 4 (Color online) Mechanism diagram of ultrasonic enhanced triclosan dechlorination under Raney Ni/nascent H_2 system

0.58 W/cm^3 超声功率密度下雷尼镍/新生氢体系对三氯生脱氯的重复性能. 催化剂磁回收后用去离子水冲洗, 依次执行5次重复实验(图5). 由实验数据可知, 经5次重复实验, 反应液中三氯生的转化率和脱氯率分别由首次的99.0%, 86.5%降至第5次的93.8%, 76.2%, 降低幅度不大. 催化活性的降低可能源于回收过程中催化剂的质量损失和氧化钝化.

以上研究表明, 通过引入适宜功率的超声波, 可实现催化剂活性和氢气利用率的同步提升, 且该催化加氢体系具有良好的加氢稳定性. 该研究为超声耦合催化氢化技术实现三氯生的深度脱氯提供了新的探索.

2.5 三氯生加氢脱氯途径

由以上实验数据可知, 加氢反应过程中三氯生的转化率始终大于其脱氯率, 说明三氯生的氢化脱氯是逐步进行的. 我们利用液质联用技术监测了 0.58 W/cm^3 超声辅助下三氯生的加氢产物浓度变化(图6). 结果显示, 反应开始后三氯生的浓度随着反应时间的延长逐渐降低; 二氯产物浓度在最初的30 min内随时间逐渐增加, 在30 min时达到最大值, 之后开始降低; 整个催化加氢过程中, 一氯产物浓度始终处于较低水平, 表明加氢过程中一氯产物不稳定, 极易完全加氢脱氯.

结合以上实验数据及表征结果, 提出了三氯生逐步加氢脱氯的还原机理: 超声作用下, 新生氢气被雷尼镍高效活化为 H_{ads}^* , 三氯生与 H_{ads}^* 作用, 逐步加氢脱氯为二氯产物、一氯产物, 最终完全加氢脱氯生成2-羟基

图5 (网络版彩色)0.58 W/cm³超声功率密度下, 雷尼镍/新生氢体系对三氯生脱氯的重复实验. (a) 三氯生转化率曲线; (b) 三氯生脱氯率数据
Figure 5 (Color online) Repeated experiments of triclosan dechlorination via Raney Ni/nascent H₂ system under 0.58 W/cm³ ultrasonic power density. (a) Conversion rate curve of triclosan; (b) dechlorination rate data of triclosan

图6 (网络版彩色)三氯生氢化脱氯途径
Figure 6 (Color online) Hydrodechlorination path of triclosan

二苯醚.

3 结论与展望

本研究构建了以廉价雷尼镍活化新生氢气还原三氯生的加氢体系, 实现了温和条件下三氯生氢化脱氯. 进一步研究发现, 在同等加氢反应条件下, 引入适宜功率的超声波对加氢脱氯体系具有积极意义: (1) 空化作用将新生氢气泡破碎为更易活化的纳米氢源; (2) 空化作用提高了雷尼镍的催化活性; (3) 空化作用加速了溶液传质, 提高了反应物种之间的有效碰撞次数, 从而实

现了三氯生的深度脱氯和氢源的高效利用. 当电流密度为6.0 mA/cm²、雷尼镍加入量为1.5 g/L时, 初始浓度为30 mg/L的三氯生在0.58 W/cm³超声功率密度下, 达到了99.0%的转化率和86.5%的脱氯率.

超声耦合催化加氢技术可显著提高体系的氢化性能和氢原子经济效率, 对构建无贵金属参与的廉价高效氢化脱卤体系和实现多卤代有机污染物的深度脱卤具有重要的现实意义. 优异活性的微/纳米新生氢气泡将为水环境中卤代有机污染物的还原去除增添新的研究内容.

参考文献

- Chen Z F, Ying G G, Liu Y S, et al. Triclosan as a surrogate for household biocides: An investigation into biocides in aquatic environments of a highly urbanized region. *Water Res*, 2014, 58: 269–279

- 2 Dann A B, Hontela A. Triclosan: Environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *J Appl Toxicol*, 2011, 31: 285–311
- 3 Buth J M, Ross M R, McNeill K, et al. Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection. *Chemosphere*, 2011, 84: 1238–1243
- 4 Huang C L, Abass O K, Yu C P. Triclosan: A review on systematic risk assessment and control from the perspective of substance flow analysis. *Sci Total Environ*, 2016, 566–567: 771–785
- 5 Wei Y Q, Shen C H. The residue risk of triclosan in aquatic environment and removal progress (in Chinese). *Environ Sci Technol*, 2017, 40: 96–101 [魏玉琴, 沈春花. 三氯生在水环境中的残留风险与去除研究进展. *环境科学与技术*, 2017, 40: 96–101]
- 6 Liang X, Nie X, Ying G, et al. Assessment of toxic effects of triclosan on the swordtail fish (*Xiphophorus helleri*) by a multi-biomarker approach. *Chemosphere*, 2013, 90: 1281–1288
- 7 Falisse E, Voisin A S, Silvestre F. Impacts of triclosan exposure on zebrafish early-life stage: Toxicity and acclimation mechanisms. *Aquat Toxicol*, 2017, 189: 97–107
- 8 Wang C F, Tian Y. Reproductive endocrine-disrupting effects of triclosan: Population exposure, present evidence and potential mechanisms. *Environ Pollut*, 2015, 206: 195–201
- 9 Axelstad M, Boberg J, Vinggaard A M, et al. Triclosan exposure reduces thyroxine levels in pregnant and lactating rat dams and in directly exposed offspring. *Food Chem Toxicol*, 2013, 59: 534–540
- 10 Wu K, Zheng M, Han Y, et al. Liquid phase catalytic hydrodebromination of tetrabromobisphenol A on supported Pd catalysts. *Appl Surf Sci*, 2016, 376: 113–120
- 11 Zhou J Y, Li M H, Sun J Y, et al. Catalytic hydrodehalogenation of bromochloroacetic acid on alumina supported palladium catalyst (in Chinese). *Environ Chem*, 2020, 39: 378–387 [周军燕, 李明会, 孙敬雅, 等. Al_2O_3 负载Pd催化剂对溴氯代乙酸的催化加氢脱卤研究. *环境化学*, 2020, 39: 378–387]
- 12 Lei M, Wang Z, Tang Y, et al. Peculiar and full debromination of tetrabromodiphenyl ether on Pd/TiO_2 : A competing route through hydrodebromination and coupling-debromination. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 275: 119093
- 13 Munoz M, Kolb V, Lamolda A, et al. Polymer-based spherical activated carbon as catalytic support for hydrodechlorination reactions. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 218: 498–505
- 14 Sil D, Hines J, Udeoyo U, et al. Palladium nanoparticle-based surface acoustic wave hydrogen sensor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 5709–5714
- 15 Molina C B, Pizarro A H, Casas J A, et al. Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 148–149: 330–338
- 16 Ma X, Liu Y, Li X, et al. Water: The most effective solvent for liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 165: 351–359
- 17 Liu Q, Zhou S W, Ma X X, et al. Raney Ni-catalyzed hydrodegradation of 4-bromobiphenyl (in Chinese). *Acta Scient Circumst*, 2010, 30: 1193–1198 [刘琪, 周世伟, 马宣宣, 等. Raney Ni催化4-溴联苯加氢降解研究. *环境化学学报*, 2010, 30: 1193–1198]
- 18 Zinovyev S S, Shinkova N A, Perosa A, et al. Liquid phase hydrodechlorination of dieldrin and DDT over Pd/C and Raney-Ni. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 55: 39–48
- 19 Ma X, Liu S, Liu Y, et al. Comparative study on catalytic hydrodehalogenation of halogenated aromatic compounds over Pd/C and Raney Ni catalysts. *Sci Rep*, 2016, 6: 25068
- 20 Tao S Q, Wu K, Wan Y Q, et al. Catalytic hydrodechlorination of triclosan over Pd/TiO_2 (in Chinese). *Environ Chem*, 2016, 35: 1619–1626 [陶善倩, 吴可, 万玉秋, 等. Pd/TiO_2 催化剂对三氯生的催化加氢脱氯研究. *环境化学*, 2016, 35: 1619–1626]
- 21 Ma X, Zhou S, Yang C, et al. The influence of triethylamine on the hydrodechlorination reactivity of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Catal Commun*, 2010, 12: 282–285
- 22 Zhou J, Wu K, Wang W, et al. Pd supported on boron-doped mesoporous carbon as highly active catalyst for liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 470: 336–343
- 23 Thi Phan K K, Truong T, Wang Y, et al. Nanobubbles: Fundamental characteristics and applications in food processing. *Trends Food Sci Tech*, 2020, 95: 118–130
- 24 Wang W, Wang K, Xu L, et al. Raney nickel coupled nascent hydrogen as a novel strategy for enhanced reduction of nitrate and nitrite. *Chemosphere*, 2021, 263: 128187
- 25 Yuan N, Zhang G, Guo S, et al. Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron. *Ultrason Sonochem*, 2016, 28: 62–68
- 26 Zhao B W, Zhou Y, Zhao Y. Study on dechlorination of chlorinated phenols by ultrasound and zero valent iron (in Chinese). *J Environ Eng*, 2009, 3: 1973–1976 [赵保卫, 周怡, 赵艺. 超声波和零价铁联用对氯代苯酚脱氯降解作用的研究. *环境工程学报*, 2009, 3: 1973–1976]
- 27 Wang W, Niu J, Yang Z. An efficient reduction of unsaturated bonds and halogen-containing groups by nascent hydrogen over Raney Ni catalyst. *J*

- [Hazard Mater](#), 2020, 389: 121912
- 28 Devred F, Gieske A H, Adkins N, et al. Influence of phase composition and particle size of atomised Ni–Al alloy samples on the catalytic performance of Raney-type nickel catalysts. [Appl Catal A-Gen](#), 2009, 356: 154–161
- 29 Amani M, Al-Juhani S, Al-Jubouri M, et al. Application of ultrasonic waves for degassing of drilling fluids and crude oils. *Adv Petrol Explor Dev*, 2016, 11: 21–30
- 30 Patist A, Bates D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. [Innov Food Sci Emerg Technol](#), 2008, 9: 147–154
- 31 Agarwal A, Ng W J, Liu Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. [Chemosphere](#), 2011, 84: 1175–1180
- 32 Zhang W, Quan X, Wang J, et al. Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni–Fe nanoparticles under assistance of ultrasound. [Chemosphere](#), 2006, 65: 58–64
- 33 Ma X, Liu S, Liu Y, et al. Promoted liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenol over Raney Ni via controlling base: Performance, mechanism, and application. [Chemosphere](#), 2020, 242: 125202

Summary for “超声强化雷尼镍活化新生氢气对水中三氯生的降解机制”

Ultrasonic-enhanced nascent H₂ activation on Raney Ni for the degradation of triclosan

Weilai Wang¹, Yu Wu¹, Kaixuan Wang², Yuansheng Pei¹ & Junfeng Niu^{1,3*}¹ State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;² Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education China, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;³ Research Center for Eco-Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China* Corresponding author, E-mail: junfengn@bnu.edu.cn

Triclosan (TCS) is a broad-spectrum antibacterial agent that has been widely used in medicines and personal care products, such as fungicide, disinfectants, soap, toothpaste, etc. Most of the products containing TCS after use enter the sewage treatment plant through domestic sewage. However, TCS entering the sewage treatment plant is only partially degraded due to its stable halogenated aromatic structure, and the remaining TCS and its by-products will enter the external environment. Studies have found that TCS in the aquatic environment exhibits significant biological toxicity to the growth and metabolism of algae, luminescent bacteria, zooplankton and fish. In addition, TCS will cause allergic dermatitis through direct contact with the human body through skin and oral cavity, and can also indirectly accumulate in the body through the food chain, thereby disrupting the body's normal endocrine function. The development of efficient treatment technology for TCS in water has important theoretical significance and application value. Reductive dechlorination can effectively reduce the toxicity and stability of TCS (improve its biodegradability), and plays an important role in the restoration of TCS polluted water. The currently used reduction techniques include zero-valent iron reduction, electrochemical reduction, photochemical reduction and catalytic hydrogenation. Among them, catalytic hydrogenation has attracted wide attention due to its simple operation and high efficiency. However, its upscale application is being restricted by its excessive dependence on noble metal catalysts and the closed high-pressure environment constructed to improve hydrogenation efficiency. This work aims to improve the existing catalytic hydrogenation technology. Specifically, cheap and available Raney Ni (R-Ni) was selected as the hydrogenation catalyst, and tiny nascent H₂ (Nas-H₂) bubbles generated *in situ* by the cathode hydrogen evolution reaction were used as the hydrogen source. The effects of current density and catalyst dosage on TCS hydrodechlorination were studied. The experimental results showed that the reduction process of TCS in the R-Ni/Nas-H₂ system followed a pseudo-first order reaction kinetics. The conversion and dechlorination ratios of TCS ($C_0=30$ mg/L) were 96.3% and 68.8%, respectively, within 2.0 h. Compared with the existing catalytic hydrogenation system, H₂ consumption was significantly reduced (from ≥ 10 mL/min to 1.05 mL/min), which was attributed to that the refined Nas-H₂ bubbles were more likely to be activated by R-Ni due to their higher solubility and longer residence time in the reaction liquid. Furthermore, ultrasonic cavitation was introduced to achieve deep dechlorination of TCS. The conversion and dechlorination ratios of TCS increased to 99.0% and 86.5%, respectively, with 0.58 W/cm³ ultrasonic power density of the reaction solution, and the atom utilization ratio of Nas-H₂ reached 0.21%. TCS reduction conformed to the catalytic hydrogenation mechanism of adsorption→activation→hydrogenation, and the hydrogen adatoms (H_{ads}^{*}) were reactive species. The ultrasound-enhanced hydrogenation performance was attributed to the cavitation which improved the catalytic activity of R-Ni and blasted Nas-H₂ into easily activatable nanoscale hydrogen (Nano-H₂), thereby promoting the production of H_{ads}^{*} and increasing the effective number of collisions between reactive species (H_{ads}^{*}, TCS_{ads}). In addition, through the determination and analysis of the reaction intermediate products, the stepwise hydrodechlorination removal mechanism of TCS was proposed, and the final product was 2-hydroxydiphenyl ether. This research is expected to be applied to the efficient dehalogenation of polyhalogenated organic pollutants in water.

ultrasonic, Raney Ni, nascent H₂, triclosan, dechlorinationdoi: [10.1360/TB-2020-1277](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1277)