

碳酸钠/甘油体系中六氯苯脱氯去除及影响因素研究

黄海^{1,4}, 蒋建国^{1,2,3*}, 肖叶¹ (1.清华大学环境学院, 北京 100084; 2.清华大学固体废物处理与环境安全教育部重点实验室, 北京 100084; 3.清华大学区域环境质量协同创新中心, 北京 100084; 4.北京鼎实环境工程有限公司, 北京 100029)

摘要: 以六氯苯(HCB)为对象, 以 HCB 脱氯和去除效率为考察指标, 通过研究不同的氢供体、碱性物质、催化剂和反应温度等因素, 逐步建立基于碳酸钠(Na_2CO_3)/甘油的高效碱催化脱氯(BCD)体系。结果表明, 碱性物质的投加量对 HCB 的脱氯效率影响显著, 当 HCB、铁粉、 Na_2CO_3 和甘油的投加质量比为 1:1:12:90 时, 在 250℃ 下反应 2.5h 后, HCB 的去除率达到 99.9%, 脱氯效率达到 91.9%, 部分氯苯已完全脱氯生成苯。研究结果证明了弱碱性物质也能高效催化 HCB 的脱氯降解。碳酸钠/甘油体系对 HCB 具有高效的脱氯效率, 所用原料资源丰富、廉价, 具有较好的应用前景。

关键词: 碱催化; 六氯苯; 碳酸钠; 甘油; 脱氯

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)01-0122-07

Dechlorination and removal of hexachlorobenzene and influence factors in a sodium carbonate/glycerol system. HUANG Hai^{1,4}, JIANG Jian-guo^{1,2,3*}, XIAO Ye¹ (1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Solid Waste Management and Environment Safety, Ministry of Education of China, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Collaborative Innovation center for Regional Environmental Quality, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Beijing Dingshi Environmental Engineering Corporation Limited, Beijing 100029, China). *China Environmental Science*, 2015,35(1): 122~128

Abstract: Series of batch experiments were set up to evaluate the effects of hydrogen donors, bases, catalysts and temperature on the removal and dechlorination efficiencies (HRE and HDE) of hexachlorobenzene (HCB, as a case compound). The results indicated that the Na_2CO_3 /glycerol system was an efficient BCD system for HCB. The amount of base significantly influenced the dechlorination efficiency of HCB in the Na_2CO_3 /glycerol system. When the mass ratio of HCB: iron: Na_2CO_3 : glycerol was 1:1:12:90, HRE and HDE were 99.9% and 91.9%, respectively. Some chlorobenzenes were completely dechlorinated to benzene and volatilized from the system. The research showed weak base could also effectively catalyze the removal and dechlorination of HCB, which was similar to strong base. Since the Na_2CO_3 /glycerol system was efficient for the organochlorine compounds, like HCB, and reagents used were cheap and abundant could be a promising system for BCD application.

Key words: base-catalyzed dechlorination; hexachlorobenzene; sodium carbonate; glycerol; dechlorination

碱催化脱氯(BCD)技术是一种具有实用前景的非焚烧处置 POPs 的技术, 目前发展较为成熟的 NaOH/石蜡油和 KOH/PEG 2 个 BCD 反应体系已经在美国、澳大利亚和墨西哥等国家成功实现了商业化^[1]。研究表明, BCD 反应的碱性物质和氢供体是影响氯代有机物脱氯分解的 2 个主要因素^[2-3]。肖叶等^[3]报道 HCB 在 NaOH/石蜡油中 360℃ 下反应 4h 后 HCB 的去除和脱氯效率能达到 99.97% 和 91.08%。因此 NaOH/石蜡油体系

所需反应温度较高、时间较长、能耗高。多氯联苯(PCB)在 KOH/PEG 体系中 125℃ 反应 4h 后, PCB 去除率达到 99%^[4]; HCB 该体系中 250℃ 反应 3h 的脱氯效率达到 98% 以上^[5], 因此相对于 NaOH/石蜡油体系而言, KOH/PEG 体系所需的温度较低, 但是作为氢供体的 PEG 价格较贵, 原

收稿日期: 2014-03-30

基金项目: 中国博士后基金面上项目(2013M530050)

* 责任作者, 教授, jianguo@mail.tsinghua.edu.cn

料成本高.此外,以上 2 个反应体系所采用的碱性物质均为强碱,对设备的抗腐蚀性和人员的保护要求较高,这些不足在一定程度上限制了它们的应用.本研究以六氯苯(HCB)为含氯代 POPs 的代表,开发基于弱碱性物质(Na_2CO_3)和廉价氢供体(甘油)的 BCD 新体系,并探讨 HCB 脱氯去除的影响因素,研究结果为降低 POPs 处置成本提供了理论和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料

HCB(分析纯)购自北京恒业中远化工有限公司;石蜡油(闪点 226°C ,密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$)购自河北衡水宇跃石油科技有限公司;硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾、 Na_2CO_3 、甘油、PEG200、硝酸银和铬酸钾均为分析纯,正己烷(农残级),还原铁粉($74\ \mu\text{m}$)和镍($74\ \mu\text{m}$)购自北京化工厂;氯苯标准溶液购置百灵威科技有限公司,其中混标的浓度分别为氯苯 $100000\text{mg}/\text{L}$,1,2-二氯苯、1,4-二氯苯和 1,3-二氯苯均为 $1000\text{mg}/\text{L}$,1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,3,4-三氯苯均为 $200\text{mg}/\text{L}$,1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯和 1,2,4,5-四氯苯均为 $50\text{mg}/\text{L}$,五氯苯和六氯苯均为 $20\text{mg}/\text{L}$.

1.2 实验方法

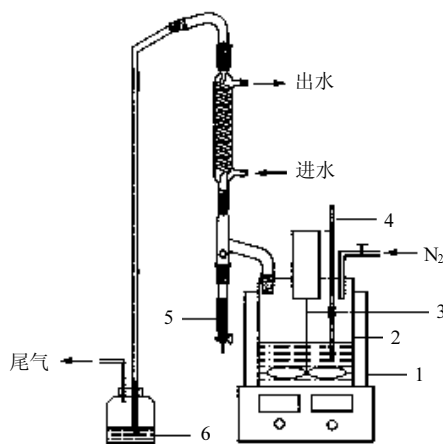


图 1 碱催化核心反应釜

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for the base-catalyzed dechlorination of HCB

1.电加热器;2.反应釜;3.搅拌桨;4.温度探头;5.冷凝回流管;
6.尾气净化收集瓶

实验所用的反应系统如图 1 所示.该设备主要由反应釜体、冷凝回流管和尾气净化收集瓶等单元构成.实验采用序批式反应,将约 1.0g HCB, 90g 氢供体(石蜡油、甘油或 PEG), 3.0g 碱性物质(Na_2CO_3 , NaOH 或 KOH)和 1.0g 催化剂(铁粉或镍)加入到反应釜中.向反应釜中通入氮气 5min ,将设备中的空气排出,之后将进气阀门关闭.物料进行加热搅拌,搅拌速率约为 $120\text{r}/\text{min}$,加热开始后约 30min ,物料温度升至设定值 250°C .为了冷却和检测反应过程中排放的气体,反应釜还设置了冷凝管和尾气吸收瓶,瓶中装有正己烷作为吸收液.反应一段时间之后,关闭加热电源,使反应釜温度降低至约 60°C ,将反应釜中剩余的残渣全部取出,分别进行称重分析.用去离子水清洗反应釜中残留的无机氯离子,转移到容量瓶中并定容.

1.3 分析方法

1.3.1 HCB 分析 当选用甘油或 PEG 作为氢供体时,称取约 1.5g 左右的残渣置于干净的比色管中,加入 10mL 正己烷萃取其中的 HCB.取 1mL 萃取液稀释 $10\sim 50$ 倍后即可上机测定.当采用石蜡油作为氢供体时,直接用正己烷稀释反应结束的石蜡油 100 倍后即可上机测定.采用 GC/ECD 对待测液中的 HCB 进行分析测试.载气为高纯氮气,色谱柱为 HP-5($30\text{m}\times 320\mu\text{m}\times 0.25\mu\text{m}$).色谱柱升温程序:起始温度 60°C ,保持 3min ;以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 180°C ,保持 1min ;以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C ,保持 2min .高纯氮气流速 $1.5\text{mL}/\text{min}$;进样量 $1\mu\text{L}$.采用 GC-MS 检测正己烷收集液收集的尾气成分.载气为高纯氮气,色谱柱 19091R-303HP-VOC($30\text{m}\times 0.20\text{mm}\times 1.1\mu\text{m}$).色谱柱升温程序: 35°C 保持 3.5min ,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 120°C ,再以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 200°C 保持 2min ,进样量 $1\mu\text{L}$.质谱条件:电离方式 EI;电离能量 70eV ;发射电流 $35\mu\text{A}$,离子源温度 230°C ,四级杆温度 150°C ,EMV 1000V .

1.3.2 氯离子分析 称取 2.0g 残渣,用去离子水溶解并定容到 100mL .量取 5.0mL 该残渣溶液和 1.2 中反应釜洗涤液的于干净的烧杯中,用硝酸调节溶液呈中性,然后滴加 5 滴铬酸钾溶液,分别用硝酸银滴定法测定溶液中的氯离子浓度.当采

用石蜡油作为氢供体时,首先需要用去离子水来萃取溶解残渣中的氯离子,定容到 100mL 后再用硝酸银滴定法测定。

1.3.3 评价指标 实验采用碱催化反应对 HCB 的去除率(HRE)和脱氯效率(HDE)两个指标来评价反应体系.通过测定残渣和反应釜洗涤液中的 HCB 来计算 HRE,通过测定反应残渣和洗涤液中的无机氯离子产生量来计算 HDE.计算公式分别为:

$$\text{HRE} = (1 - \frac{M_r + M_w}{M_o}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{HDE} = \frac{M_{\text{Cl},r} + M_{\text{Cl},w}}{M_o \cdot \eta} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_r 、 M_w 和 M_o 分别表示反应残渣、反应釜洗涤液和投加的 HCB 的量,mg; $M_{\text{Cl},r}$ 和 $M_{\text{Cl},w}$ 分别表示反应残渣和反应釜洗涤液中无机氯离子的量,单位为 mg; η 是 HCB 中氯元素的质量分数,为 74.74%。

1.4 统计分析

用 SPSS13.0 软件(SPSS Inc., Chicago, IL)进行单样本 T 检验,以比较不同处理的结果之间的是否存在显著性差异($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 氢供体对 HCB 脱氯和去除效率的影响

选用 Na_2CO_3 为碱性物质,甘油、石蜡油和 PEG 分别作为氢供体,研究氢供体对 HCB 脱氯和去除的影响.反应体系加热 30min 到达 250°C 后,在该温度下反应 2.5h,结果如图 2 所示.当采用石蜡油作为氢供体时,HCB 的去除率和脱氯效率很低($<5\%$).有研究表明,以石蜡油作为氢供体的情况下,即使以强碱 NaOH 作为碱性物质,反应温度为 300°C 时,经过 2.5h 反应后,HCB 的脱氯效率和去除率均小于 25% ^[3].由此可见,在较低温度下($<330\sim340^\circ\text{C}$),不管是用强碱性(NaOH)还是弱碱(Na_2CO_3),石蜡油体系对 HCB 的脱氯和去除较低.其原因可能是石蜡油与甘油和 PEG 等醇类不同,后者能在较低温度下与碱反应,生成醇钠等物质,从而加速 BCD 反应的进行^[4];石蜡油是烷烃的混合物,其 C—H 很难在较低温度下断裂而发生化学

反应^[5].因此后续实验将不对该体系进一步研究。

甘油体系和 PEG 体系对 HCB 的去除率比石蜡油体系高,分别为 99.9%和 95.2%,脱氯效率分别为 64.8%和 55.4%.尽管当 NaOH 或 KOH 等强碱作为碱性物质时,PEG 体系对氯代 POPs 有较高的脱氯效率和去除率^[6],但是本研究结果表明,当采用弱碱(Na_2CO_3)作为碱性物质时 PEG 体系对 HCB 的脱氯和去除率偏低.出乎意料的是,相比较 PEG 体系和石蜡油体系而言,甘油体系对 HCB 的脱氯和去除效率相对较高。

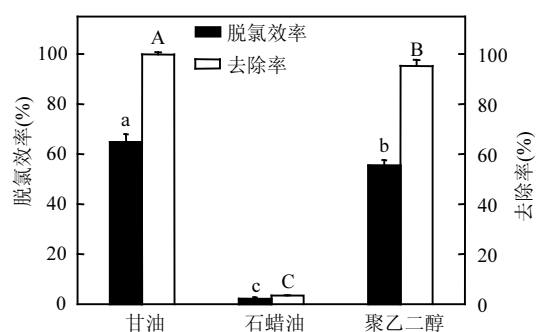


图2 不同氢供体对 HCB 脱氯和去除效率的影响

Fig.2 Effect of different hydrogen donors on the dechlorination and removal efficiencies of HCB

大、小写字母分别表示不同处理的去除率和脱氯效率的显著性差异情况,字母相同为无显著性差异,字母不同即存在显著性差异,下同

2.2 碱性物质对 HCB 脱氯和去除效率的影响

以甘油作为氢供体,分别采用 Na_2CO_3 、NaOH 和 KOH 作为碱性物质,研究不同碱性物质对 HCB 脱氯和去除效率的影响,结果如图 3 所示。

结果表明,3 种碱作为 BCD 反应的碱性物质时均能快速地去 HCB,最终的去除率达到 99% 以上.但是从反应过程来看,HCB 在 Na_2CO_3 /甘油体系中达到 99% 的去除率仅用 0.5h,而在其他两个体系中需要 1.5h 才能达到.此外,HCB 在 Na_2CO_3 /甘油体系中的脱氯效率也高于 NaOH/甘油或 KOH/甘油体系(图 4).由此可见,在本实验体系中弱碱性的 Na_2CO_3 对 HCB 催化脱氯效率高于强碱性物质 NaOH 和 KOH.这一结果与人们普遍认为的碱性越强其对氯代有机物的脱氯和去除

的催化能力越强的结论相反^[7].其原因可能是由于碳酸盐在甘油及其聚合物中的溶解度要高于 NaOH 和 KOH 所致^[8].综合以上讨论可知,除了碱性物质的碱性强弱之外,碱性物质在反应体系中的溶解度大小对 HCB 的脱氯去除有着重要的影响.由于 Na_2CO_3 /甘油体系较 NaOH/甘油或 KOH/甘油体系对 HCB 的脱氯和去除效率高,且反应所用原料廉价,是一个具有应用潜力的 BCD 体系,因此本研究选用 Na_2CO_3 /甘油体系开展进一步研究.

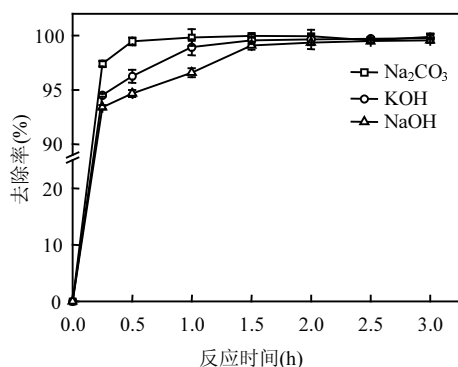


图 3 不同碱性物质对 HCB 去除的影响

Fig.3 Effect of different bases on the HCB removal efficiency

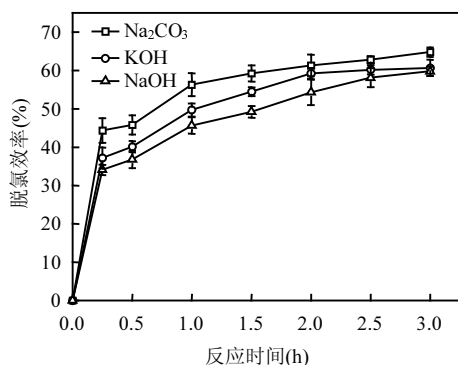


图 4 不同碱性物质对 HCB 脱氯效率的影响

Fig.4 Effect of different bases on the HCB dechlorination efficiency

2.3 反应温度对 HCB 脱氯和去除效率的影响

为了研究反应温度对 HCB 的脱氯和去除效率的影响,本研究选取了反应温度 200℃、250℃ 和 270℃ 进行实验,结果见图 5.

由图 5 可知,温度对 HCB 去除率的影响不大,3 个温度下 HCB 的去除率均在 99% 以上.然而, HCB 在 Na_2CO_3 /甘油体系中的脱氯效率对温度的改变较为敏感.当温度从 250℃ 降低到 200℃ 时, HDE 从 64.8% 降低到 26.1%.但是,当温度升高到 270℃ 时, HCB 的 HDE 仅仅升高了约 5%, 达到 69.3%, 与 250℃ 的结果无显著性差异 ($P > 0.05$). 然而这一结果与以往研究的 91% 以上的脱氯效率比较仍然明显偏低^[9]. 由于甘油的沸点只有 290℃, 且当实验温度达到 270℃ 时反应釜中反应剧烈, 产生大量的气泡, 实验难以进行. 因此, 尽管之前的研究表明, 提高反应温度是提高 HCB 脱氯效率的重要途径^[3,7], 但是对于 Na_2CO_3 /甘油体系而言, 通过这一方式来进行进一步提高 HCB 脱氯效率空间有限.

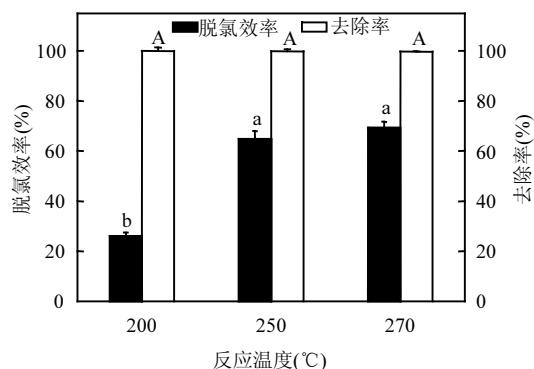


图 5 不同温度下 HCB 脱氯和去除效率比较

Fig.5 Effect of reactor temperature on the dechlorination and removal efficiencies of HCB

2.4 催化剂对 HCB 脱氯和去除效率的影响

由图 6 可知, 不加催化剂、添加 Fe 粉和添加 Ni 粉的处理中 HCB 的去除和脱氯效率分别为 97.9%、99.9%、97.5% 和 63.3%、64.8%、56.3%. 催化剂的加入对 Na_2CO_3 /甘油体系中 HCB 的去处理和脱氯效率无明显提高作用. 在石蜡油体系中, 催化剂是影响 HCB 脱氯和去除效率的重要因素^[3,7]. 然而, 在 KOH/PEG 体系中, 即使不添加 Fe、Ni 等催化剂, 氯代 POPs 的去除率仍然可以达到 93.7%^[6]. 出现本实验结果原因可能是由于实验体系中存在某种限制因子, 限制了 BCD 反应的进行, 从而导致催化剂的作用不明显. 我们进一步研究的结果表

明,提高反应体系中的碱性物质(Na_2CO_3)的投加量时,Fe、Ni 等催化剂的加入能显著提高 HCB 脱氯和去除效率^[10].这说明是碱性物质的投加量过低限制了催化剂在 BCD 反应中的作用.

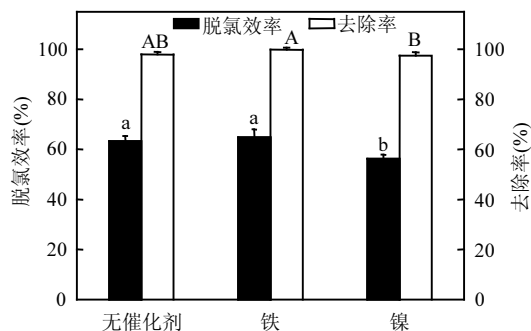


图 6 不同催化剂对 HCB 脱氯和去除效率影响

Fig.6 Effect of catalysts on the dechlorination and removal efficiencies of HCB

2.5 碱投加量对 HCB 脱氯和去除效率的影响

碱的投加量直接影响 HCB 的脱氯和去除效率.由图 7 可知,随着碱性物质 Na_2CO_3 的增加, HCB 的去除率变化不显著($P>0.05$),然而其脱氯效率却显著($P<0.05$)增加:当 Na_2CO_3 投加量为 1.5g 时,HCB 的脱氯效率仅仅为 40.8%, Na_2CO_3 投加量为 12.0g 时,HCB 脱氯效率达到 91.9%,去除率也达到了 99.9%,这与最近的采用 NaOH/石蜡油体系处理 HCB 的一篇报道^[9]类似.实验结果表明,碱性物质的投加量对 HCB 在 Na_2CO_3 /甘油体系中的脱氯效率有着重要影响.高的脱氯效率和去除率说明,HCB 已经在 Na_2CO_3 /甘油体系中

充分降解.同时也表明弱碱也能快速有效地催化 HCB 的脱氯分解.此前的研究认为,碱性越强对氯代有机物催化脱氯效果越好,弱碱性物质对 HCB 或 PCBs 等氯代有机物的脱氯去除效率较低,一般只作为预处理使用,不用于 HCB 或 PCBs 等物质的最终去除^[11].

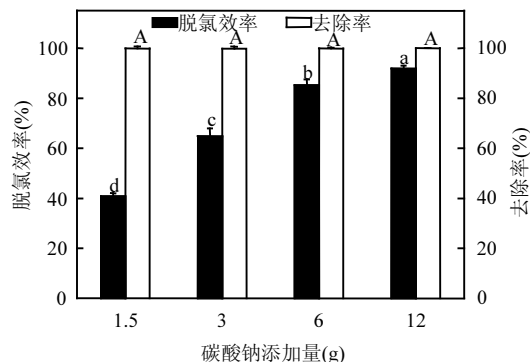
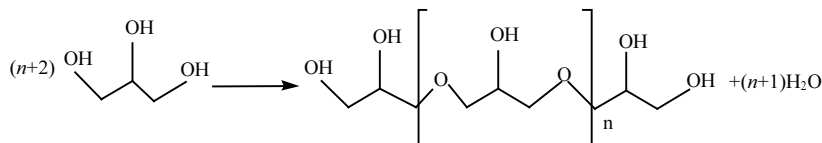


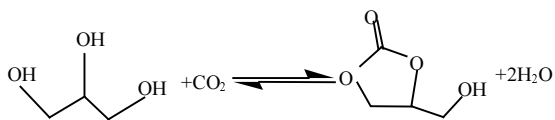
图 7 碱性物质投加量对 HCB 脱氯和去除的影响

Fig.7 Effect of base amount on the dechlorination and removal efficiencies of HCB

按照 KOH/PEG 体系对 PCBs 等氯代有机物的脱氯机理^[12]计算,处理 1.0g HCB 所需要的 Na_2CO_3 的质量约为 1.5~3.0g,产生约 2.0g 水.实验表明, Na_2CO_3 的投加量(12.0g)和水产生量(14.5g)均远高于理论计算值.这可能是由于实验条件下 BCD 体系中存在其他的副反应,消耗了碱性物质的同时有水生成.Ruppert 等^[13]报道在 220℃度和碱性条件下,甘油分子之间会发生聚合反应,生成聚合甘油,反应方程式如下:



CaO , MgO 和 Na_2CO_3 等碱性物质均能催化该反应过程.还有研究表明,在类似条件下,甘油还能与 CO_2 反应^[14-15],反应过程如下:



可能由于这些副反应的发生消耗了 Na_2CO_3 , 并产生大量的水,导致了理论计算的 Na_2CO_3 用量和水的产生量小于实际检测值.

2.6 反应系统中氯苯的形态及其分布

通过测定反应釜残渣、冷凝水和尾气中氯苯的形态发现,HCB 已经脱氯生成五氯苯(PeCB),

四氯苯(TeCB),三氯苯(TCB),二氯苯(DCB)和一氯苯(MCB)(表 1).反应釜残渣中 TeCB 是主要的形态,冷凝水中 HCB、TeCB、TCB 和 DCB 是主要形态,尾气中只检测出 HCB 和 MCB,其中 MCB 为主要形态(表 1).残渣中没有检测到 MCB,可能是由于 MCB 的沸点(132℃)较低,高温下挥发出反应体系.通过比较残渣、冷凝水和尾气中的氯苯和原始投加量可知,以上 3 部分残留的氯苯约分别占 0.97%、4.5%和 0.07%.大部分残留的氯苯位于冷凝水中,可能是由于氯苯在高温下挥发出或(和)被反应产生的气体携带出反应釜,并在冷凝管中降温冷凝富集的结果.这些含有氯苯的冷凝水在排放时还需要进一步无害化处置.但如果改进现有反应釜的设计,使得反应产生的冷凝水再次回流到反应釜中进行反应,也许可以避免该问题产生.通过测定体系中的无机氯离子和分析计算反应系统中残留的氯苯(HCB, PeCB, TeCB, TCB, DCB, MCB)中的有机氯含量,结果分别为 20120,807 μmol ,可知氯元素的回收率达到 95.6%(投加 HCB 中氯含量为 21894 μmol).这也印证了前面的讨论,即绝大部分 HCB 及其他氯苯已经在 Na_2CO_3 /甘油体系脱氯分解或转化成其他非氯代的中间产物.对吸收了尾气中有机气体的正己烷进行 GC-MS 全扫检测,利用仪器自带的图谱库进行解谱分析发现,图谱中出现了苯的峰(图 8),这表明部分氯苯已经完全脱氯,同时说明 Na_2CO_3 /甘油体系具有很强的催化脱氯能力.

表 1 氯苯形态及其在系统中分布

Table 1 Speciation and distribution of chlorobenzenes in the reactor system

氯苯形态	氯苯残留量(μmol)		
	残渣	冷凝水	尾气
HCB	3.44	51.9	0.25
PeCB	0.36	13.9	—
TeCB	19.7	35.6	—
TCB	6.17	32.1	—
DCB	5.65	20.2	—
MCB	—	11.7	2.46
氯苯总残留量	35.3	165.4	2.71

注:表中数据为 Na_2CO_3 投加量为12.0g,250℃反应2.5h的3个平行处理的均值;HCB投加量为3649 μmol (约1.0g)

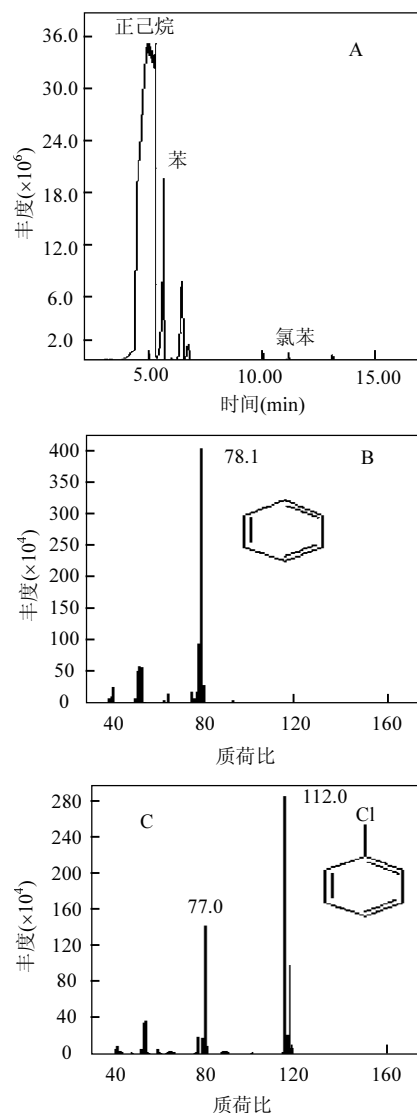


图 8 正己烷收集液溶解成分的 GC-MS 分析

Fig.8 GC-MS analyses of the substances dissolved in hexane solution

3 结论

3.1 开发了一种基于弱碱性物质(Na_2CO_3)和廉价氢供体(甘油)且能高效对 HCB 进行脱氯和去除的 BCD 反应新体系.

3.2 氢供体、反应温度和碱性物质投加量对基于 Na_2CO_3 为碱性物质的 BCD 体系的 HCB 的脱氯效率有着重要影响;在实验条件下,甘油或 PEG 作为氢供体时的 HRE 和 HDE 显著高于石蜡油体

系.反应温度对 HCB 的去除率影响不大,但是对脱氯效率有较大影响,然而当反应温度达到 250℃之后,进一步提高反应温度对提高 HCB 的脱氯效率作用有限.不同的碱性物质对体系对 HCB 的去除和脱氯效率影响有着较大差异;实验条件下,Na₂CO₃ 作为碱性物质的效果最好,并随着投加量的增加,HCB 的脱氯效率显著增加,当 HCB、铁粉、Na₂CO₃ 和甘油的投加质量比为 1:1:12:90 时,250℃下反应 2.5h 后,HCB 的脱氯和去除率分别为 91.9%和 99.9%.

3.3 Na₂CO₃/甘油体系不仅能对 HCB 进行有效的脱氯去除,其代谢产物 PeCB、TeCB、TCB、DCB 和 MCB 也能实现高效甚至完全脱氯,生成苯.

参考文献:

- [1] McDowall R, Boyle C, Graham B. Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries [R]. The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF UNEP, 2004.
- [2] Ren M Z, Peng P, Huang W L, et al. Kinetics of base-catalyzed dehydrochlorination of hexachlorocyclohexanes: I. Homogeneous systems [J]. Journal of Environmental Quality, 2006,35(3):880-888.
- [3] 肖 叶,蒋建国,杨 勇,等.六氯苯碱催化分解脱氯效果及影响因素研究 [J]. 中国环境科学, 2012,32(12):2213-2218.
- [4] Filippis P De, Scarsella M, Pochetti F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: a kinetic study of removal of PCBs from mineral oils [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999,38(2):380-384.
- [5] Xiao Y, Jiang J G. Base-catalyzed decomposition of hexachlorobenzene: effect on dechlorination efficiency of different hydrogen donors, alkalis and catalysts [J]. RSC Advances, 2014,4(30):15713-15719.
- [6] Velazco M Z, Pedroso P G V, Ramos G V, et al. Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): parameter study [J]. Afinidad, 2013,70(563): 206-211.
- [7] Kawahara F K, Michalakos P M. Base-Catalyzed Destruction of PCBs new donors, new transfer agents/catalysts [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997,36(5):1580-1585.
- [8] Garti N, Aserin A, Zaidman B. Polyglycerol esters: Optimization and techno-economic evaluation [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1981,58(9):878-883.
- [9] Xiao Y, Jiang J G, Yang Y, et al. Base-catalyzed destruction of hexachlorobenzene with zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2011,173(2):415-421.
- [10] Huang H, Jiang J G, Xiao Y, et al. A novel and efficient method for dechlorination of hexachlorobenzene using a sodium carbonate/glycerol system [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,256(15):205-211.
- [11] Schupp D A, Krishnan E R, Huffman G L. A performance history of the base catalyzed decomposition (BCD) process [J]. Remediation Journal, 1999,9(4):1-11.
- [12] Ryoo K S, Byun S H, Choi J, et al. Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by a chemical dechlorination process [J]. Bulletin-Korean Chemical Society, 2007,28(4):520-528.
- [13] Ruppert A M, Meeldijk J D, Kuipers B W, et al. Glycerol etherification over highly active CaO - based materials: new mechanistic aspects and related colloidal particle formation [J]. Chemistry-A European Journal, 2008,14(7):2016-2024.
- [14] Li J, Wang T. Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2011,43(5):731-736.
- [15] Sonnati M O, Amigoni S, de Givenchy E P T, et al. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications [J]. Green Chemistry, 2013, 15(2):283-306.

作者简介: 黄 海(1982-),男,瑶族,广西桂林人,博士后,主要从事持久性有机污染物处理技术研究.发表论文 10 篇.