

臭氧/纳米 TiO_2 催化氧化去除水中微量硝基苯的研究

杨忆新, 马军*, 秦庆东, 赵雷, 王胜军, 张静

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 在悬浮颗粒搅拌混合反应器中, 研究了臭氧/纳米 TiO_2 催化氧化去除水中微量硝基苯的性能, 结果表明, 纳米 TiO_2 催化臭氧氧化去除硝基苯较单独臭氧氧化有明显的提高, 反应 20min 硝基苯的去除率提高了 44%。实验中分别考察了纳米 TiO_2 热处理温度、催化剂投量、臭氧投量、硝基苯初始浓度、pH 值对臭氧/纳米 TiO_2 催化氧化去除硝基苯的影响。发现 550℃ 烧结得到的纳米 TiO_2 表现出最好的催化臭氧氧化活性, 在较低的臭氧投量与催化剂用量条件下, 硝基苯的去除率可达到 56.57%; 增大臭氧或者硝基苯的初始浓度, 硝基苯的去除率随之提高; 但是改变催化剂投量, 硝基苯的去除效果几乎不受影响; 中性或碱性 pH 环境利于纳米 TiO_2 催化臭氧氧化反应的进行。通过研究叔丁醇对纳米 TiO_2 催化臭氧氧化反应的影响, 证明反应遵循羟基自由基($\cdot\text{OH}$)反应机理。

关键词: 催化臭氧化; 臭氧; TiO_2 ; 纳米; 硝基苯

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)10-2028-07

Degradation of Trace Nitrobenzene by Nanosized TiO_2 Catalyzed Ozonation

YANG Yixin, MA Jun, QIN Qing-dong, ZHAO Lei, WANG Sheng-jun, ZHANG Jing

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Nanosized TiO_2 catalyzed ozonation of trace nitrobenzene in water was carried out in an agitated slurry semi-batch. It demonstrated that removal rate of nitrobenzene with catalytic ozonation increased by 44% than ozonation alone. Effect of heat treatments of TiO_2 , catalyst mass, the initial concentration of ozone and nitrobenzene, and pH were investigated respectively. TiO_2 calcined at 550℃ showed the best catalytic activity. In the presence of TiO_2 calcined at 550℃, about 56.57% of nitrobenzene in the solution could be ozonated. Both ozone dosage and initial concentration of nitrobenzene exerted a positive influence on the catalytic ozonation. But the increase of the catalyst mass did not yield any significant increase of the nitrobenzene removal. The efficiency of catalytic ozonation was special lower at acid pH than basic pH. It was also observed that both ozonation and catalytic ozonation were significantly influenced by *tert*-butyl alcohol, which testified that nanosized TiO_2 catalyzed ozonation of nitrobenzene follows a radical-type mechanism.

Key words: catalytic ozonation; ozone; TiO_2 ; nanosized; nitrobenzene

硝基苯是一种典型的难化学氧化、难生物降解的有毒有机污染物, 它来源于炸药、印染、农药、医药等工业排放的废水, 全世界年排入环境中的硝基苯约 1 万 t, 随着精细化学工业的发展, 其需求呈明显上升趋势, 由此进入环境的量也会继续增多。硝基苯对水生态系统有毒害作用, 可通过呼吸道及皮肤侵入人体引起神经系统症状、贫血和肝脾疾病^[1~7]。目前针对硝基苯的去除方法主要为高级氧化工艺, 包括 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/UV , 芬顿试剂和催化臭氧化等。高级氧化过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)具有非常强的氧化性, 几乎可以快速高效地与包括硝基苯在内的大部分有机物发生反应, 反应的 K_T 值一般在 $10^6 \sim 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[8]。其中过渡金属氧化物作为固体催化剂的催化臭氧化技术相比之下更容易投入生产, 不用引入各种外加能量, 具有工艺简单、投资成本低、易于操作和维护等优势。

TiO_2 由于其稳定的物理和化学性质、良好的抗腐蚀性以及难溶、无毒、价廉等优点被广泛地用作催化剂和载体, 关于 TiO_2 研究最多的是在光催化氧化过程中的应用, 在催化臭氧化过程中作为催化剂也有一些报道。上世纪 90 年代, Paillard 进行了 TiO_2 催化臭氧化去除腐殖酸和乙二酸的研究, 发现这 2 种有机酸的去除率明显高于单独臭氧氧化^[9]。Beltrán^[11]等人研究了粉末 TiO_2 催化臭氧化去除酢浆酸, 同样取得了较好的效果。纳米 TiO_2 无机材料的粒径仅为普通 TiO_2 的 1/10 左右, 一般为 10~50nm, 由于其所具有的特殊表面效应和体积效应决定了其具有优越的吸附能力、反应活性和催化性能。本研究以纳米 TiO_2 作为催化剂, 详细考察了不同反

收稿日期: 2005-08-19; 修订日期: 2005-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 杨忆新(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为给水深度处理技术。

应条件下催化臭氧化去除水中微量硝基苯的性能,并对催化反应的机理作了初步探讨。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所用试剂均为分析纯,纳米 TiO_2 采用溶胶-凝胶法制备,将钛酸丁酯(天津第一试剂公司)以一定的体积比缓慢溶于无水乙醇中,在溶解的过程中施以强力搅拌,经过一定时间的水解缩聚反应,加入胶化剂使溶胶转变为凝胶,干燥研磨后在马弗炉中烧结。

硝基苯(天津化工厂)溶解于蒸馏水中配成浓度约为 $1.202 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液,并于 4°C 下保存待用,每次实验前再用蒸馏水稀释至 $60.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了避免 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 对催化臭氧化反应的影响,所有实验中均没有使用缓冲溶液,与 pH 相关的实验中采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 调节溶液的酸碱度。

1.2 实验方法

实验中所用臭氧由清华大学通力臭氧技术中心出产的 XFZ-581 型高中频臭氧发生器产生,催化臭氧化反应器是带有搅拌装置容积为 1L 的玻璃反应器,臭氧气体通过微孔曝气头进入反应器中,在臭氧与待处理水样接触的同时加入纳米 TiO_2 粉末,催化臭氧化反应在室温下进行($20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$),反应时间为 20min,每隔 5min 取样 1 次,然后立即加入少量 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止臭氧的反应,经过 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜滤去悬浮物后用气相色谱法检测水中剩余硝基苯的浓度。

1.3 分析方法

液相中臭氧浓度采用靛蓝法测定^[10],硝基苯测定采用山东鲁南化工仪器厂出产的 SP-502 型电子捕获气相色谱仪,气相色谱条件为:色谱柱长 2m,内径 4mm 玻璃柱;固定相 10% OV-101, Chromsorb W 担提(60~80 目);检测室温度 200°C ,气化室温度 200°C ,柱温 160°C ;载气为高纯氮气(流量 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。

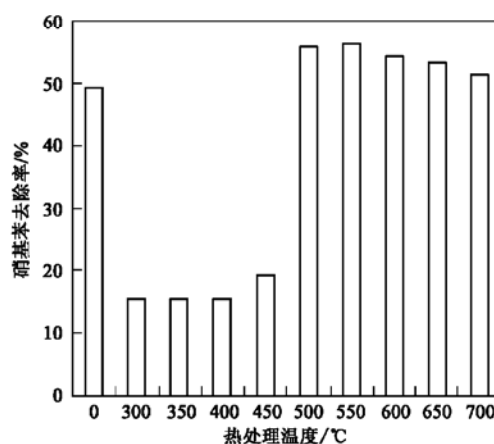
2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 TiO_2 催化臭氧化性能的影响

在纳米 TiO_2 的制备过程中,热处理温度是一个非常重要的参数,未经过烧结的 TiO_2 以无定型状态存在,低温阶段的热处理可以得到锐钛矿型 TiO_2 ,随着烧结温度的升高,锐钛矿逐渐转变为金红石。并

且,纳米 TiO_2 颗粒的大小也与热处理温度有密切关系,烧结温度的升高会导致凝胶致密化,晶粒也随之长大及团聚。

TiO_2 主要有 3 种晶型结构:锐钛矿、金红石和板钛矿。板钛矿结构不稳定,一般用作光催化剂的主要是锐钛矿和金红石,锐钛矿和金红石的差别就在于八面体的畸变程度和八面体间相互连接的方式不同,相比之下锐钛矿的光催化活性比金红石高。但是对于催化臭氧化过程,关于 TiO_2 晶型对其催化活性的影响尚未见报道。图 1 反映了热处理温度对 TiO_2 催化臭氧化降解水中硝基苯的影响。未经过烧结的 TiO_2 表现出了较好的催化臭氧化活性, $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 阶段的热处理却令 TiO_2 的催化活性下降, $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 烧结的 TiO_2 催化活性则有所提高,其中 550°C 为最佳热处理温度。



O_3 : $0.367 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TiO_2 : $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;

NB: $60.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 反应时间: 20min

图 1 热处理温度对 TiO_2 催化臭氧化活性的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature on catalytic activity of TiO_2

XRD 分析表明, 300°C 烧结 2h 得到的全部是锐钛矿晶型,提高热处理的温度,金红石晶型开始出现,并且所占比率随着烧结温度的升高而升高, 550°C 热处理后得到 35% 锐钛矿与 65% 金红石的混合物, 700°C 得到 100% 金红石。通过 Scherrer^[11] 公式计算 TiO_2 的粒径,无定型 TiO_2 的粒径约为 5nm, 550°C TiO_2 的粒径达到约 20nm, 700°C TiO_2 粒径超过 30nm。由于微孔被烧结和粒径增大的原因, TiO_2 的比表面积随着烧结温度的升高而急剧下降, BET 分析结果为, TiO_2 的比表面积在整个热处理过程中从 $224.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $3.04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

虽然低温烧结($300 \sim 450^\circ\text{C}$)的 TiO_2 具有更大

的比表面积,意味着具有更强的吸附能力,但是显然较高的热处理温度(500~700℃)下制得的TiO₂催化性能更好.热处理温度高于500℃时TiO₂晶型中主要是金红石型.即金红石比锐钛矿的催化臭氧氧化活性高,这个结果与光催化氧化过程恰恰相反.550℃烧结的TiO₂表现出了最好的催化活性,其中锐钛矿与金红石以35:65的摩尔比混合.关于这个结果尚没有合理的解释,相关的研究仍在进行中,在后续实验里全部采用550℃烧结的TiO₂作为催化剂.

2.2 纳米TiO₂投量的影响

硝基苯(nitrobenzene, NB)是1种结构非常稳定的化合物,它在水溶液中几乎不与O₃发生反应,但却可以快速地被·OH氧化.硝基苯与O₃的反应速率常数仅为(0.09±0.02)L·(mol·s)⁻¹,而与·OH的反应速率常数则为3.9×10⁹L·(mol·s)⁻¹[12].表1列出了单独臭氧氧化、单独TiO₂吸附以及TiO₂催化臭氧氧化3种过程反应20min时对硝基苯的去除率.在没有催化剂同时作用的条件下,仅有12.57%的硝基苯被单独臭氧氧化去除.Hoigné J认为[13],O₃在水中分解产生·OH的链式反应可以用图2表达,OH⁻是引发O₃分解的关键物质,纯水中O₃也会发生部分分解.因此,虽然O₃无法直接氧化硝基苯,然而单独臭氧氧化过程中O₃自分解所产生的少量·OH仍会使硝基苯有一定程度的降解.

表1 纳米TiO₂投量对硝基苯去除率的影响¹⁾

Table 1 Effect of catalyst mass on the removal of nitrobenzene

TiO ₂ 投量 /g·L ⁻¹	硝基苯去除率/%		
	单独O ₃ 氧化	TiO ₂ 吸附	TiO ₂ /O ₃
0	12.57	—	—
0.1	—	30.83	56.57
0.2	—	26.70	57.00
0.3	—	14.22	61.00

1) O₃投量:(0.367±0.005)mg·L⁻¹;NB浓度:60.1μg·L⁻¹;反应时间:20min

纳米TiO₂具有较大的比表面积和较强的吸附能力,当催化剂投量为0.1g·L⁻¹,溶液中30.83%的硝基苯被吸附在TiO₂表面.增大催化剂的投量,吸附作用反而降低.催化剂投量为0.3g·L⁻¹,硝基苯的吸附去除率降至14.22%.纳米材料的高比表面能导致其在水溶液中的不稳定性,容易发生团聚形成粒径较大的颗粒以降低表面能.实验中肉眼即可观察到TiO₂颗粒的团聚现象,催化剂浓度越大,颗粒之间相互碰撞聚合的机会越多.TiO₂的比表面

积由于粒径增大而降低,因此对硝基苯的吸附作用随之削弱.

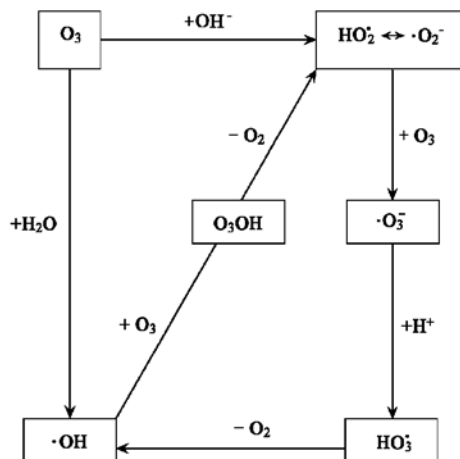


图2 臭氧在水溶液中的链式分解反应^[13]

Fig. 2 Decomposition of ozone in aqueous solution

纳米TiO₂与O₃同时作用的条件下,硝基苯的去除率明显高于单独臭氧氧化与单独催化剂吸附的去除率之和.纳米TiO₂对臭氧氧化的催化过程存在2种可能:其一,纳米TiO₂将硝基苯吸附在表面,以吸附状态存在的硝基苯分子由于外层电子云分布发生变化而比较容易被氧化^[14];其二,纳米TiO₂引发或促进了O₃分解反应,溶液中或者催化剂表面产生了更多·OH从而使更多的硝基苯被氧化.与单独催化剂吸附过程不一致,催化臭氧氧化过程中增大TiO₂投量对硝基苯的去除率没有较大影响.也就是说,增大催化剂的投量,硝基苯的吸附率降低,但是催化臭氧氧化反应仍能很好地进行.因此,硝基苯被吸附在TiO₂表面的过程并不是反应的决步骤.那么,上述2种催化臭氧氧化机理中,显然第2种可能性更合理,即纳米TiO₂能引发或促进O₃分解产生·OH,从而提高了硝基苯的去除率.

2.3 硝基苯初始浓度的影响

从动力学的角度看,反应物浓度越高,那么反应速率越快,反应物的转化率越大.这也是水处理中有机物浓度越低就越难被降解的原因.表2反应了硝基苯初始浓度对去除率的影响.增大硝基苯的初始浓度,单独臭氧氧化和催化臭氧氧化过程对硝基苯的去除率均有较大提高,然而催化剂吸附的去除率则随之降低.

如果以吸附在催化剂表面的硝基苯量为纵坐标,溶液中剩余的硝基苯量为横坐标,发现曲线很好

表 2 硝基苯初始浓度对去除率的影响¹⁾

Table 2 Effect of initial nitrobenzene concentration on its degradation

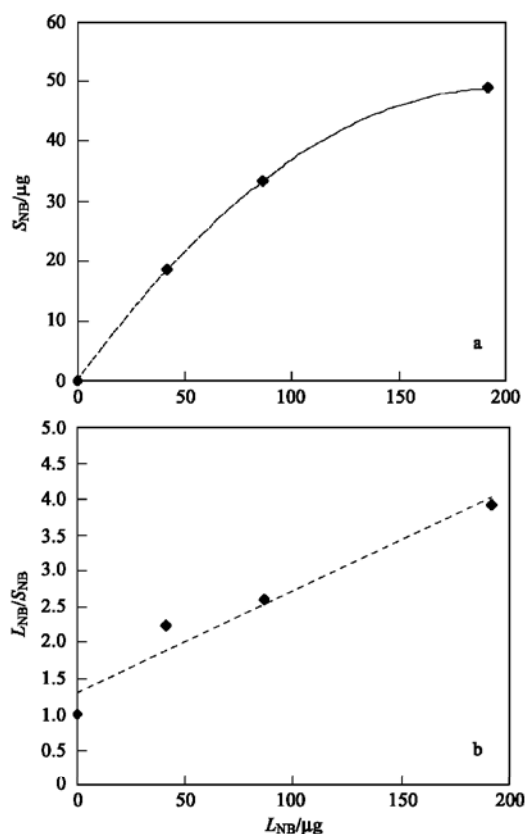
硝基苯浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	硝基苯去除率/%		
	单独 O_3 氧化	TiO_2 吸附	TiO_2/O_3
60.1	12.57	30.83	56.57
120.02	30.79	27.77	75.11
240.04	34.42	20.34	86.09

1) O_3 投量: $(0.367 \pm 0.005) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; TiO_2 : $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应时间: 20min

地符合 Langmuir 等温方程(图 3a):

$$S_{\text{NB}} = \frac{K \cdot L_{\text{NB}} \cdot S_{\text{NB,max}}}{1 + K \cdot L_{\text{NB}}} \quad (1)$$

式中, S_{NB} 为催化剂表面吸附的硝基苯量; $S_{\text{NB,max}}$ 为催化剂表面对硝基苯的最大吸附量; L_{NB} 为溶液中的硝基苯量; K 为硝基苯的吸附平衡常数。

图 3 硝基苯在纳米 TiO_2 表面的吸附曲线Fig. 3 Adsorption curve of nitrobenzene on nanosized TiO_2

如果把(1)式变换方式:

$$\frac{L_{\text{NB}}}{S_{\text{NB}}} = \frac{1}{S_{\text{NB,max}}} L_{\text{NB}} + \frac{1}{K \cdot S_{\text{NB,max}}} \quad (2)$$

那么,以 L_{NB} 为横坐标, $L_{\text{NB}}/S_{\text{NB}}$ 为纵坐标作

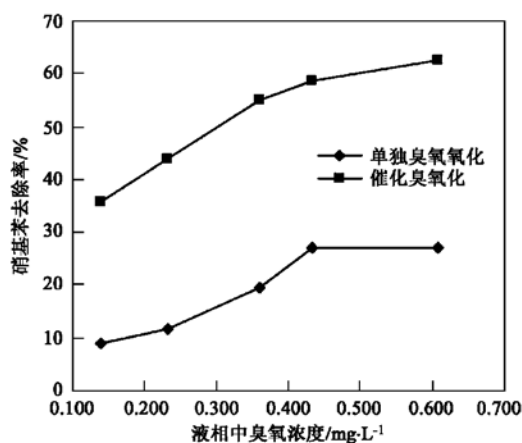
图,得到一条直线(图 3b),直线的斜率为 $S_{\text{NB,max}}$ 的倒数.由此求出 0.1 g TiO_2 表面对硝基苯的最大吸附量约为 $87.72 \mu\text{g}$.

在纳米 TiO_2 催化臭氧化过程中,吸附与催化之间的关系尚不十分清楚.但是如上所述,硝基苯在 TiO_2 表面的吸附过程不是催化臭氧化反应的决步骤.表 2 的结果进一步证明了硝基苯的吸附率与催化臭氧化去除率之间没有直接关系.

2.4 O_3 投量的影响

图 4 反映了 O_3 投量对硝基苯去除率的影响.单独臭氧氧化与催化臭氧化对硝基苯的去除率都随着溶液中 O_3 浓度的增大而提高.当溶液中 O_3 浓度达到 $0.432 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,继续增加 O_3 浓度,单独臭氧氧化对硝基苯的去除率几乎不再提高;催化臭氧化对硝基苯的去除率也仅有微弱提高.

以上的实验结果说明,催化臭氧化对硝基苯的去除率与臭氧浓度、硝基苯浓度有较大关系,与纳米 TiO_2 浓度没有太大关系.因此,相比于在纳米 TiO_2 界面上发生的氧化反应,溶液中的反应更为重要.这个结论与 Jans 和 Hoigné 的理论相符^[15],即异相 O_3 分解是表面反应步骤,包括吸附、反应、脱附,随后的链繁殖和链终止反应在溶液中进行, $\cdot\text{OH}$ 直接在溶液中产生.



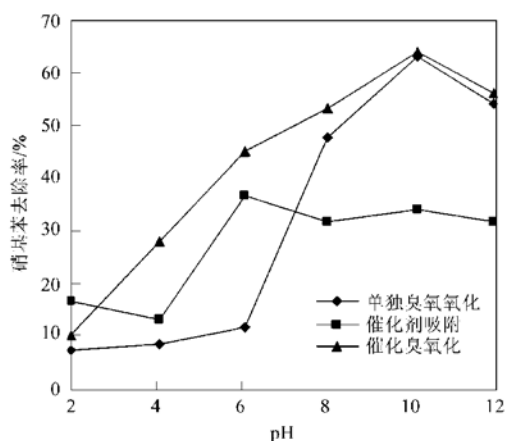
TiO_2 : $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; NB: $60.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应时间: 20min

图 4 O_3 投量对单独臭氧氧化及催化臭氧化的影响

Fig. 4 Effect of dissolved ozone concentration on the degradation of nitrobenzene

2.5 pH 值的影响

pH 值是臭氧氧化反应中比较重要的影响因素,不同 pH 条件下,催化臭氧化反应可能遵循不同的机理.图 5 反映了溶液 pH 值对单独臭氧氧化、单独



O_3 : $(0.367 \pm 0.005) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; TiO_2 : $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;

NB: $60.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 反应时间: 20min

图 5 溶液 pH 值的影响

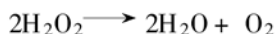
Fig. 5 Effect of pH on the degradation of nitrobenzene

催化剂吸附以及催化臭氧氧化过程的影响。

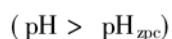
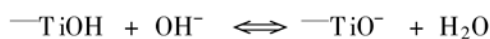
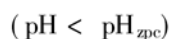
O_3 的分解程度与溶液中 OH^- 浓度关系密切, OH^- 浓度越大, O_3 越容易被引发进行分解反应产生 $\cdot OH$ (图 2). 因此单独臭氧氧化对硝基苯的去除率随着 pH 值的增大而提高. pH 为 6.10, 单独臭氧氧化对硝基苯去除率为 11.85%; 当 pH 增至 8.03 时, 硝基苯的去除率达到 47.81%. 然而当 pH 高于 10, 硝基苯去除率则会有一定程度的降低. Beltrán^[4] 等人的研究表明, $\cdot OH$ 在较高的碱性条件下与 $\cdot O^-$ 存在如下平衡:



上述反应的 pK_a 为 11.9, 当 pH 大于 11.9 时, 上述平衡向右移动, 溶液中 $\cdot OH$ 的浓度降低, 从而使硝基苯的去除率降低. 另外, 当 pH 高于 10, 溶液中生成的 $\cdot OH$ 浓度较高, 相互间发生淬灭反应的机会也增高, 造成硝基苯去除率的降低.



硝基苯在纳米 TiO_2 表面的吸附过程也与溶液 pH 有很大关系. 金属氧化物在溶液中均会形成水化的表面, 根据文献[16], 溶液中的 TiO_2 表面会布满羟基官能团, 在不同 pH 条件下 TiO_2 的水化表面电荷状态不同.



其中, pH_{zpc} 为纳米 TiO_2 表面零电荷状态时的 pH 值; $-TiOH_2^+$, $-TiOH$, $-TiO^-$ 分别代表水化 TiO_2 表面显正电性、中性、负电性的官能团. 溶液中带负电的有机物在 $pH < pH_{zpc}$ 的条件下易被 TiO_2 表面吸附; 带正电的有机物在 $pH > pH_{zpc}$ 的条件下易被吸附; 显中性的有机物在 $pH = pH_{zpc}$ 的条件下易被吸附. 硝基苯属于非电离性有机物, 理论上, 容易在催化剂的中性水化表面上被吸附; 即当 $pH = pH_{zpc}$ 时, 硝基苯在纳米 TiO_2 表面达到最大吸附. 采用 JS94G⁺ 型电泳仪(上海)检测纳米 TiO_2 的 pH_{zpc} 值为 6.4. 实验结果表明, $pH = 6.10$ 时硝基苯的吸附率高于其它 pH 条件. 证实了溶液 pH 值接近 pH_{zpc} 时, 硝基苯容易被纳米 TiO_2 表面吸附.

当硝基苯的吸附去除率达到最大时, 催化臭氧氧化对硝基苯的去除率并没有同步达到最大, 这个结果与前面的实验保持了一致. pH 值对催化臭氧氧化的影响与单独臭氧氧化具有相似的规律. 在酸性 pH 条件下, 催化臭氧氧化去除硝基苯的效率非常低, 随着 pH 值的升高, 硝基苯的去除率逐渐升高. 同样当 pH 值高于 10 时, 硝基苯的去除率会有一定幅度的降低. 碱性范围 (pH 8~12) 内, 单独臭氧氧化对硝基苯已经有较好的降解效果, 加入催化剂对硝基苯的去除率并没有太大提高; 然而在酸性以及中性条件下, 催化臭氧氧化的优势表现得比较明显, 尤其在 $pH = 6.10$, 催化臭氧氧化对硝基苯的去除率相比单独臭氧氧化提高了 33.4%. 一般实际水体的 pH 值在中性范围, 因此, 这个结果说明了纳米 TiO_2 催化臭氧氧化在实际饮用水处理中具有应用潜力.

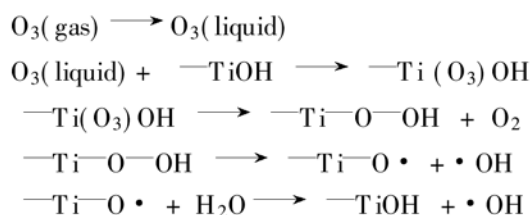
前面已经提到纳米 TiO_2 催化剂的作用在于引发或者促进 O_3 分解的链式反应, 中性至碱性 pH 范围, 催化臭氧氧化降解硝基苯的效率比较高. 因此, 推测纳米 TiO_2 的水化表面上显中性和负电性的官能团 ($-TiOH$ 和 $-TiO^-$) 更利于促进 O_3 分解. 同时也存在另外一种可能, 只有 $-TiOH$ 是引发 O_3 分解的关键物质, 因此中性 pH 条件下催化臭氧氧化表现出了较好的效能; 当 pH 处于碱性范围 ($pH > pH_{zpc}$), $-TiOH$ 被 TiO^- 取代, 臭氧分解反应主要由溶液中的 OH^- 引发, 因此单独臭氧氧化与催化臭氧氧化对硝基苯的降解效果相差不多. 关于这 2 种假设需要大量的实验来论证, 相关的工作仍在进行.

2.6 叔丁醇的影响

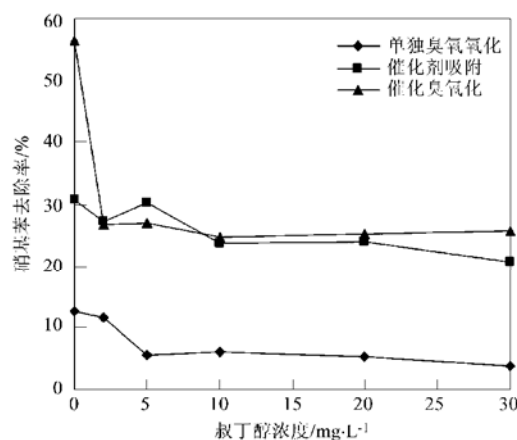
叔丁醇是一种典型的 $\cdot OH$ 淬灭剂^[17], 它与 $\cdot OH$ 的反应速率常数为 $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 在溶液中

可以快速地与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应从而对有机物的氧化反应构成竞争, 并且反应后不产生 $\cdot\text{HO}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 相当于臭氧分解链反应的终止剂. 因此通过考察叔丁醇的影响可以间接地判断反应是否遵循 $\cdot\text{OH}$ 机理, 如果硝基苯确实是被 $\cdot\text{OH}$ 所氧化降解, 那么反应会严重地受叔丁醇影响.

由图 6 可以看出, 叔丁醇对硝基苯的吸附过程没有较大影响; 对单独臭氧氧化及催化臭氧化的抑制作用则很明显. 溶液中叔丁醇的浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 单独臭氧氧化对硝基苯的去除率比没加叔丁醇时降低了 56%; 而对于催化臭氧化过程, $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的叔丁醇即可使硝基苯的去除率降低 53%. 证明单独臭氧氧化和纳米 TiO_2 催化臭氧化过程中的确是 $\cdot\text{OH}$ 对硝基苯的氧化降解起作用. 纳米 TiO_2 作为催化剂促进了 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应, 根据实验结果及金属氧化物表面配位交换理论^[16], 推测这个过程为:



纳米 TiO_2 在水中形成水化表面, 表面上的配位不饱和离子(Ti^{4+}) 具有得电子趋势, 属于 Lewis 酸性物质; O_3 具有给电子趋势, 是 1 种 Lewis 碱. 溶解于水中的 O_3 与纳米 TiO_2 表面的羟基官能团发生配位交换作用, 通过电子传递产生 $\cdot\text{OH}$. $\cdot\text{OH}$ 既可与吸附在纳米 TiO_2 表面的硝基苯反应, 也可扩散入溶液中将未被吸附的硝基苯氧化.



O_3 : $(0.367 \pm 0.005)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; TiO_2 : $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;

NB: $60.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应时间: 20min

图 6 叔丁醇的影响

Fig. 6 Effect of *tert*-butyl alcohol on the degradation of nitrobenzene

3 结论

纳米 TiO_2 作为臭氧氧化过程中的催化剂, 可以有效地促进水中微量硝基苯的降解. 纳米 TiO_2 的晶型对催化臭氧化活性有较大的影响. 相对来说, 金红石比锐钛矿的催化臭氧化活性高, 其中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结得到锐钛矿与金红石以 35: 65 摩尔比混合的催化剂具有最好的效果. 硝基苯在纳米 TiO_2 表面的吸附规律符合 Langmuir 等温方程, 但是硝基苯的吸附过程不是催化臭氧化反应的控制步骤. 中性与碱性环境利于催化臭氧化反应的进行, 通过考察叔丁醇的影响, 证明了单独臭氧氧化和纳米 TiO_2 催化臭氧化反应均遵循 $\cdot\text{OH}$ 反应机理.

参考文献:

- [1] Beltrán F J, Rivas F J, Montero de Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(3): 221~ 231.
- [2] Beltrán F J, Rivas J, Álvarez P M, *et al.* Kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenanthrene and nitrobenzene [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**(11): 4189~ 4199.
- [3] Beltrán F J, Encinar J M, Alonso M A. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**(1): 32~ 40.
- [4] Beltrán F J, Encinar J M, Alonso M A. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in Water. 1. Single ozonation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**(1): 25~ 31.
- [5] Bhatkhande D S, Kamble S P, Sawant S B. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **102**(3): 283~ 290.
- [6] Weavers L K, Ling F H, Hoffmann M R. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**(18): 2727 ~ 2733.
- [7] Rodriguez M, Kirchner A, Contreras S. Influence of H_2O_2 and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, **133**(1): 123~ 127.
- [8] Andreozzi R, Caprio V, Insola A. Advanced oxidation processes for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**(1): 51~ 59.
- [9] Paillard H, Doré M, Bourbigot M M. Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment [A]. In: *Proceedings of the 10th Ozone World Congress* [C]. Monaco: the International Ozone Association, 1991. 313 ~ 329.

- [10] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the Indigo Method [J]. Water Research, 1981, **15**(4): 449~ 456.
- [11] Cullity B D. Elements of X-Ray Diffraction [M]. London: Adison Wesley, Reading MA, 1978. 411~ 413.
- [12] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non-dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983, **17**(2): 173~ 183.
- [13] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. Environ. Sci. Technol., 1985, **19**(12): 1206~ 1213.
- [14] Barbara K-H, Maria Z, Lacey N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46**(4): 639~ 639.
- [15] Jans U, Hoigné J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals [J]. Ozone Sci. Eng., 1998, **20**(1): 67~ 89.
- [16] Nawrocki J, Rigney M P, McCormick A, *et al.* Chemistry of zirconia and its use in chromatography [J]. J. Chromatogr. A, 1993, **657**(2): 229~ 282.
- [17] Langlais B, Reckhow D A, Deborah R Brink. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering [M]. Michigan, USA: Lewis Publishers, 1991. 18~ 19.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。自 2006 年 8 月 1 日起, 我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102, 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjkx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部

2006 年 7 月 7 日