

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立	李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)
矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性	席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)
小波分析在湖泊常见浮游藻荧光识别测定中的应用	张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)
湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析	张红, 黄勇, 李堃 (3323)
基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究	姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)
基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价	杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336)
东海无机氮排海通量年际变化估算	吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)
海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响	于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)
北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布	孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)
湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究	余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)
降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析	杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)
三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较	张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)
三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应	曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)
山地城市地表径流源区水质特征监测研究	李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)
唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究	张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)
西藏地表水中砷的分布	王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)
锡林河流域地表水痕量元素的时空分布	薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)
天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险	卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)
松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价	聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)
长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)
烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征	杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)
黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义	姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)
含藻水中壬基酚的光降解转化研究	彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)
硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H ₂ O ₂ 氧化橙黄 IV	张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)
Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究	还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)
曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究	李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)
以亲水改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究	王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)
光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征	贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)
短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究	孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)
CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响	付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)
MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究	曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)
活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究	袁冬琴, 王毅力 (3522)
有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响	刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)
厌氧污泥降解蔡动力学与生物多样性研究	曹新垲, 杨琦, 郝春博 (3535)
雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响	张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)
近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究	张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)
甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究	韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)
聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性	王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)
土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd	汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)
基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险:以连霍高速郑州—商丘段为例	谷蕾, 全致琦, 宋博, 马建华 (3577)
生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险	卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)
沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响	吴艳阳, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)
阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲱鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究	唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)
预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响	梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)
铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究	张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)
1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究	王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)
PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究	史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)
青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究	彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)
华北平原玉米-小麦轮作农田 N ₂ O 交换通量的研究	裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)
影响南京地区的两次典型空气污染过程分析	王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)
济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究	刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)
活性炭分解臭氧机制研究	刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)
大气 O ₃ 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响	王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)
铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响	王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)
锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染	郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)
《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640)	

活性炭分解臭氧机制研究

刘海龙¹, 张智烨¹, 张忠明², 焦茹媛¹, 王瑞军³

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 太原市环境监测中心站, 太原 030002; 3. 山西吉瑞新能源科技有限公司, 太原 030006)

摘要: 通过臭氧降解处理器尾气含量测定、温度测定和热量分析等研究了活性炭催化降解 O_3 的效果和作用机制。结果表明, 当 O_3 的流量为 $12.89 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 以充填 2.0 ~ 2.5 mm 煤质颗粒活性炭、直径 18 mm 玻璃柱为降解处理器, O_3 可以得到充分降解(分解效率始终维持 100%), 且效果可维持 5 h 以上。研究中发现活性炭催化降解处理器有升温现象, 温度上升至 65 ~ 69℃ 左右后, 趋于平缓, 期间 CO_2 等氧化气体的释放量随温度稳定而减小。降解机制分为 3 部分: 其一为活性炭发挥催化作用, 活性炭的强烈吸附能力导致局部位置臭氧的富集和自身降解为氧气; 其二为活性炭参与反应, 臭氧破坏活性炭表面结构和基团, 生成 CO_2 和 NO_x 等产物随尾气释放; 其三为臭氧以上述 2 种机制降解形成氧气和各种氧化物时产热导致降解区域温度升高, 进一步促进臭氧热降解。同时, 还探讨了根据上述温度变化规律设计降解处理器的可能性。

关键词: 臭氧; 活性炭; 降解; 催化; 温度

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)10-3662-05

Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon

LIU Hai-long¹, ZHANG Zhi-ye¹, ZHANG Zhong-ming², JIAO Ru-yuan¹, WANG Rui-jun³

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Taiyuan Environment Monitoring Central Station, Taiyuan 030002, China; 3. Shanxi Jirui New Energy Technique Co. Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: Effects and mechanism of catalytic decomposition of ozone by activated carbon (AC) were studied by detection of residual components in released gas and temperature of reactor pole, and heat analysis through the ozone decomposition pole (ODP). Results showed that ozone could be thoroughly decomposed (removal rate was maintaining 100% all along the process studied) for 5 h under the condition of O_3 $12.89 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 18 mm diameter glass tube was stuffed by activated carbon (made from coal, 2.0-2.5 mm diameter). The temperature of ODP was found rise during the treatment. The temperature became stable after quickly rise to 65-69 °C; and the CO_2 output reduced with the stable temperature. The mechanisms of ozone decomposition were found including three parts. The first is catalytic decomposition by AC. AC enriches O_3 and enhances O_3 decomposition to form O_2 . The second is AC reaction with O_3 , which leads to destruction of the surface structure or group and output of CO_2 and NO_x are released with offgas. The third is temperature rising caused by heat production of CO_2 and NO_x formation according to the above two mechanisms, which enhances O_3 thermal decomposition. Meanwhile, some basic design principles of ozone decomposition device were discussed.

Key words: ozone; activated carbon (AC); decomposition; catalyze; temperature

臭氧是常见的室内空气污染物之一, 不仅带来刺激性气味, 其在室内与不同有机物质发生的化学反应和产物非常复杂, 反应产物包括致癌物质如甲醛、丙烯醛等, 刺激性物质如羰基、二羰基、酸类等, 以及自由基、二级有机气溶胶等^[1~5]。因此, 室内存在过高浓度的臭氧可能危害人体健康。世界许多国家都对室内臭氧浓度和工作区臭氧浓度进行了限定。我国国家标准中规定, 居室内的臭氧浓度 1 h 内不得超过 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。空气中臭氧来源比较广泛。室内臭氧来自办公或家用电器, 如打印机、复印机、臭氧消毒柜、臭氧空气净化器等。另外, 臭氧作为一种强氧化剂和广谱消毒剂, 近年来被广泛应用于污水处理、饮用水净化和果蔬消毒等领域。在实际应用过程中, 臭氧并不能被完全利用或溶解而

导致一定量的臭氧释放到周边空气中。因此, 对含臭氧尾气排出前进行处理, 降解空气中过高浓度的臭氧并将其分解为无害的物质非常必要。目前主要的分解方法有热分解法、电磁波辐射分解法、药液吸收法、活性炭法、催化分解法等^[4~11]。这些方法各有优缺点, 但其机制及安全性等仍缺乏系统的研究。本研究以颗粒活性炭为催化剂降解臭氧, 分析其降解效率、降解产物、热平衡等, 探讨了降解机制, 并对实际应用的可行性提出建议。

收稿日期: 2011-11-21; 修订日期: 2012-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179099/E090301); 山西省科技攻关项目(20110321021-01)

作者简介: 刘海龙(1971~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为臭氧应用及水处理技术, E-mail: hlliu827@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

臭氧发生器为自制发生器,气源为氧气源;红外测温仪;离子色谱 Metrohm 820IC,瑞士;元素分析仪 Vario EL III;U 型玻璃管,装填部分管径 18 mm,活性炭装填高度大约 75 mm;3 支活性炭降解处理柱串联连接,每支柱内装填活性炭 12 g.

粒状煤质活性炭(山西新华活性炭有限公司),用水洗涤去除表面粉末,洗涤后在 105℃ 的条件下烘干;活性炭基本参数,比表面积 $897 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔容积 $0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,四氯化碳吸附值 $\geq 54\%$,碘值 $850 \sim 1100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,粒径约 $2.0 \sim 2.5 \text{ mm}$,孔隙率 42% ,强度 $\geq 90\%$,灰分 $5\% \sim 18\%$.

1.2 方法

1.2.1 活性炭催化降解臭氧方法

图 1 为降解测试装置图,用于观察研究活性炭对臭氧的降解效果及相关特征,如 CO_2 等气体在尾气中的释放及活性炭发热现象等.

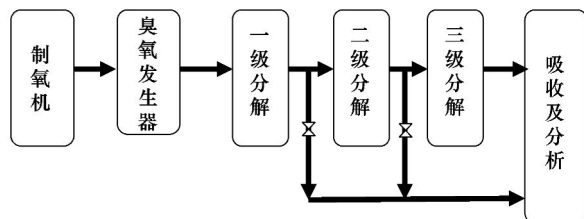


图 1 降解测试流程示意

Fig. 1 Flow chart of the decomposition study

O_3 发生器的氧气流量为 $1.5 \sim 2.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, O_3 产生量在降解实验开始后每 15 min 由 KI 溶液吸收后,碘量法测定,取其平均值作为实验过程中的 O_3 发生量(连续降解中仅测试开始和结束时的 O_3 发生量).催化分解后的尾气利用 KI 溶液吸收、检测,加入淀粉后如无颜色变化,则表明臭氧分解效率达到 100%;否则碘量法测定吸收液中的 O_3 含量.

1.2.2 温度变化

按照降解测试流程,将第一支降解处理柱沿气流方向从开始接触活性炭时起每隔 1.5 cm 标注一位点作为测温位点,共取 5 个位点,按照表 1 所示时间间隔用红外测温仪测温,连续运行、测定 60 min.

1.2.3 CO_2 产生量测定

将活性炭装入降解柱中,在 105℃ 烘干 1 h,称重.按图 1 连接好装置后开启臭氧发生器,计时,尾气由 400 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液吸收,一定时间后换下吸收液,在吸收液中移取 5 mL 样品至

50 mL 比色管中,稀释至刻度,待测.

CO_2 产生量由 TOC 分析仪(岛津)测定,并对照其中 TC 和 IC 的差别,确定吸收液中是否存在其他形式的可被吸收的含碳物质.

实验前和实验结束后,分别将填充了活性炭的降解处理柱以 105℃ 烘干 1 h,称重,计算得到活性炭损失量.

1.2.4 离子色谱分析

臭氧降解过程同上,以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 为吸收液,吸收不同降解时间段的尾气;取下吸收瓶后以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 到 7 左右,用离子色谱测定其中阴离子含量.

2 结果与分析

2.1 催化降解效率

臭氧气流(流量 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,臭氧量 $8.2 \sim 10.6 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$)通过填充了活性炭的催化降解处理柱,当只选用一级处理柱时,停留时间 0.32 s,臭氧残余量为 $0.43 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$;后续串联二级处理柱后,停留时间 0.64 s,臭氧残余量为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$;串联三级处理柱后,停留时间 0.96 s,臭氧残余量已经降为 $0 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$.用碘化钾溶液吸收三级串联降解处理柱后的尾气,连续运行 2 ~ 5 h,吸收瓶中溶液不变色,滴定结果表明没有臭氧残留,臭氧降解率达 100%,且实验时段内效果稳定.

2.2 降解机制

2.2.1 降解处理柱温度变化

在催化分解过程中, O_3 分解效率始终保持 100%.期间降解处理柱的温度逐渐升高(见表 1),前 15 min 内温度升高速度较快.反应进行至 15 min,第一级降解处理柱温度最高达到 65℃ 左右.之

表 1 降解处理柱温度变化¹⁾

时间/min	位点 ²⁾				
	1	2	3	4	5
0	28.3	28.3	28.3	28.3	28.3
2	41.6	39.5	36.7	36.5	35.2
4	49.5	41.1	39.4	37.0	35.5
6	51.1	44.3	40.2	37.3	35.9
8	54.6	55.1	45.0	37.8	37.1
15	62.5	65.2	53.6	40.7	36.2
20	64.3	66.4	57.2	45.3	43.5
30	65.2	67.8	61.6	48.2	48.2
40	66.3	68.2	61.6	49.2	48.3
50	66.8	68.5	62.3	49.4	48.6
60	66.7	68.1	62.5	49.1	48.8

1) 环境温度 26.3 ~ 27.5℃; 2) 位点 1 ~ 5 分别为由进气端起 1.0、2.5、4.0、5.5、7.0 cm 处

后温度趋于平缓,到 60 min 时第一级降解处理柱的最高温度为 68.5℃. 其余两级降解处理柱温度比室温略有提高且稳定在 28.5~29.3℃.

活性炭降解处理柱工作 5 h 内,臭氧降解效率始终保持 100%,但最高温度点随时间的推移有所上移,上移速率大约 $0.5 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$. 显示其中活性炭处于不断的消耗过程,不同的活性炭包括改性活性炭也难以避免此类反应,只是消耗速率有所不同.

升温来自于臭氧降解,第一段升温较其余两段显著,升温机制可能不同. 为此笔者测定了降解处理柱损失、降解尾气吸收液中 CO_2 产生量及阴离子产量,进行了热量分析,以探讨活性炭催化臭氧降解机制.

2.2.2 活性炭成分分析及降解处理柱质量损失

用于催化降解臭氧的活性炭为煤质活性炭,经元素分析测定(图 2),其中 C 的质量分数为 81.23%,为主要元素;其中还有 5.31% 的 N 和 9.72% 的 O,其他如 S、Fe、Ca、P、K 等含量更低. 三级降解处理柱内的活性炭反应后质量损失见表 2.

三级降解处理柱内的活性炭在经过一段时间

表 2 降解处理柱质量损失/g

Table 2 Mass lost in the decomposing pole/g			
第一级柱	第二级柱	第三级柱	合计
0.368 7	0.128 8	0.001 1	0.498 6

表 3 吸收液 IC 含量的测定

Table 3 IC component in the adsorbent				
吸收时间	IC 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	扣除背景 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	原液 C 吸收量 /g	CO_2 产生速率 ¹⁾ / $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$
背景	4.872	0	—	—
0~5 min	6.538	1.666	0.047	9.33
6~15 min	8.299	3.427	0.096	9.596
16~30 min	9.367	4.495	0.126	8.391
31~50 min	9.545	4.673	0.131	6.542
合计	—	—	0.400	—

1) 各时段均值

通过对不同时间段内 CO_2 平均产率的计算发现,随着时间的推移, CO_2 的产生速率逐渐下降. 0~15 min 产生速率较高达到 $9.3 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上,16~30 min 和 30~50 min 段的产率分别下降到 $8.391 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $6.542 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$. 在前 15 min 内温度上升较快,同时 CO_2 的产生速率也最高. 当温度的变化逐渐趋于平缓时, CO_2 的产率逐渐降低.

元素分析仪测定活性炭中含有较高 C、O 和 N 等元素,应为活性炭主要的结构元素. 当臭氧对活性炭表面及内部结构氧化降解时应有可能生成相应

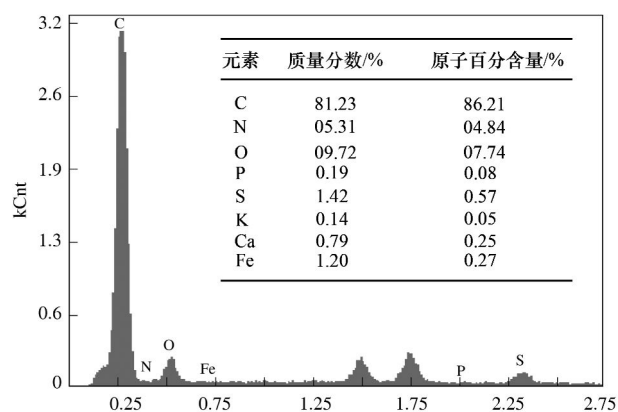


图 2 活性炭成分表征

Fig. 2 Components of activated carbon used as the catalyst

(60 min) 的催化分解反应后都有一定量的质量减少,且第一级柱内质量的减少量最多,之后依次递减. 结合前 15 min 的温度变化和对三级降解处理柱逐级降解效率说明 O_3 的分解反应主要发生在第一级降解处理柱内.

损失可能是由于活性炭被氧化分解、气流对活性炭微粒的挟带流失等^[1]造成的.

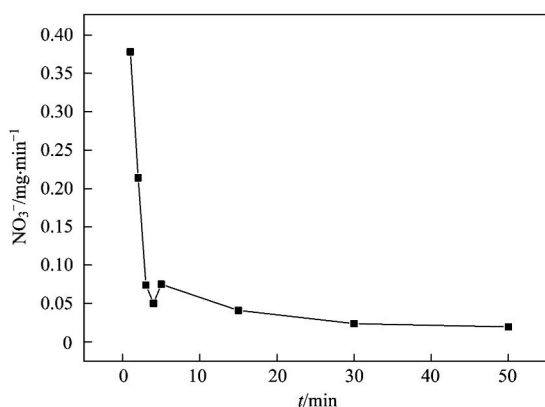
2.2.3 CO_2 产生量测定

CO_2 的吸收测定进行了 50 min,对不同时间段吸收液样品 IC 值的测定结果(见表 3)表明,NaOH 吸收液中 IC 值随着时间的增长而逐渐增加, CO_2 的产生是一个连续的过程.

的气态产物. 利用离子色谱检测残留尾气,发现其中含有一定量的 NO_3^- ,测定不同时间段的 NO_3^- 产量,结果见图 3. 约 5 min 之内, NO_3^- 产量随着运行时间快速下降,之后其产量随时间缓慢降低.

3 讨论

臭氧可被活性炭快速降解,给予足够的停留时间,在研究时段中没有发现臭氧残余. 降解反应过程中有明显的放热现象,且在第一级降解处理柱中放热最显著,升温最明显. 催化降解的原因主要是

图3 NO_3^- 的产量随时间的变化Fig. 3 Effects of duration time on NO_3^- production

活性炭强烈吸附能力导致局部位置臭氧的富集、降解(催化降解);同时,活性炭表面及结构成分被氧化,构成氧化性降解,体系伴有 CO_2 和 NO_x 等产物随尾气释放。

降解反应体系中没有外部碳源输入,TOC 测定值 IC 的增加及活性炭质量损失等都表明降解臭氧的同时活性炭表面基团及结构发生反应,造成 C 损失。降解反应系统中,臭氧的存在使得系统具备高氧化性,C 以 CO_2 的形式释放出来被 NaOH 溶液吸收。根据元素分析结果,活性炭中 C、O 和 N 等元素含量较高,为活性炭主要的结构元素。而 C、N 的氧化物易于吸收在 NaOH 溶液中被 TOC 分析仪和离子色谱检测出来。当臭氧对活性炭表面及内部结构氧化降解时应有可能生成相应的气态产物。TOC 及离子色谱测定结果证实,尾气吸收液中的确含有大量的 CO_2 和 NO_3^- 。二者产率均为最初降解时最高,后随着运行时间逐渐下降;表明臭氧与活性炭基质发生了反应,造成了活性炭结构的变化和质量的减少。

CO_2 的产生是连续的,但随着时间的推移, CO_2 的产率逐渐下降。臭氧降解在初始 15 min 内最为剧烈,体系温度上升快, CO_2 的产生速率也最高。0 ~ 15 min 产生速率达到 $9.3 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上,16 ~ 30 min 和 30 ~ 50 min 段的产率分别下降到 $8.391 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $6.542 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。但整个催化降解过程臭氧降解率始终保持 100%,说明 O_3 对 C 的氧化作用(氧化性降解)在臭氧降解中占的比重逐渐减少。可能的解释是,臭氧氧化活性炭表面基团或表面结构后,活性炭得到臭氧改性,催化降解活性增强,导致臭氧非氧化性降解加快;或升温导致臭氧非氧化降解加速。本体系中,当温度逐渐升高到 68°C 左右,

臭氧自身的分解作用(非氧化性降解)逐渐占据主要位置。

这一结果同样可通过产热、放热及温度的稳定来证明。体系中热量产生主要来自于 C 的氧化和臭氧自身降解。C 氧化为 CO_2 产热较 O_3 自身降解为 O_2 产热量大,C 的燃烧热为 $-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, O_3 的生成热为 $144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于环境温度相对较低,催化反应过程中,有管壁散热以及被气流将热量带走 2 种放热形式。开始阶段,活性炭被氧化放热,同时伴有 O_3 自身分解产热,产热量大于散热量,降解处理柱温度快速升高。在 O_3 流量和成分稳定,环境温度稳定的情况下,由于降解处理柱温度逐渐升高,散热速率逐渐增加;同时升温造成臭氧自身降解比例增加,活性炭的氧化消耗逐渐减少,体系整体产热量下降,散热量上升,当 O_3 自身分解与活性炭被 O_3 氧化之间形成一定比例,二者达到稳定平衡状态,温度基本稳定,不再明显上升(图 4)。当温度的变化逐渐趋于平缓时, CO_2 的产生速率同时下降,表明活性炭结构元素氧化速率下降;而要保持同样的臭氧降解率,则 O_3 的自身分解开始发挥主要作用。

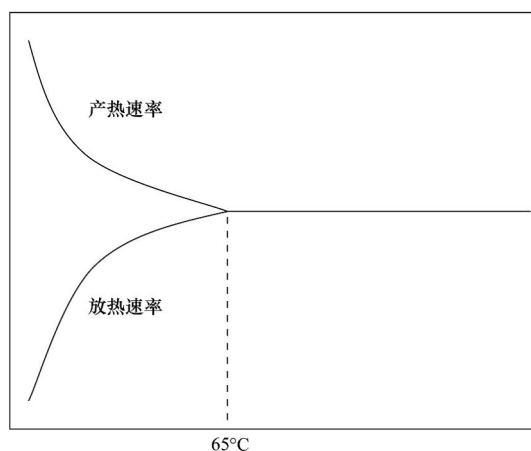


图4 热量趋向平衡示意

Fig. 4 Thermo balance diagram

尾气吸收液中始终有 CO_2 、 NO_x 等氧化产物检出,表明活性炭在催化降解臭氧的同时,自身参与反应,其角色不仅仅是催化剂,而在一定程度上还是反应物。因此,利用活性炭降解臭氧尾气时一定要考虑活性炭的消耗和失效,同时还要考虑散热等问题。根据升温提高臭氧自身降解比例的规律,体系温度过低可能导致活性炭消耗加快。

在活性炭降解处理柱分解臭氧过程中,既有质量增加的作用,又有质量减少的作用。活性炭质量的增加主要是由于对气体的吸附,但吸附过程达到平衡所需时间较短,总的吸附质量相对较少,在实验

结束后称量活性炭质量的过程中忽略这一部分质量的增加;而质量的减少分为两部分:一是活性炭自身与臭氧发生氧化还原反应生成 CO_2 气体逸出而流失,二是活性炭表面的有机基团被臭氧氧化为 H_2O 和 CO_2 而使质量减少. 经臭氧氧化后,催化剂的比表面积和孔体积减小,但并未像文献[13,14]中报道的那样石墨碳含量下降,而是略有增加,显示活性炭结构在反应中被消耗. 吸收液阴离子测定结果中还含有 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等,证明活性炭结构中的多种物质同样受到臭氧氧化. 与文献[14]报道的“当臭氧初始质量浓度不大于 $1.908 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,活性炭不参与反应,而在臭氧浓度过大时,催化剂中的载体活性炭会与臭氧发生反应,使催化剂总量减少”不同,活性炭受到臭氧氧化随着臭氧浓度的不同只有反应量的差别,而不是反应与否的差别.

4 结论

(1)臭氧可被活性炭快速完全降解,并导致体系升温,处理柱前段升温来自催化反应条件下臭氧自身降解和臭氧对活性炭的氧化产热,后段的升温主要是由于气流传热所致.

(2)降解机制分为3部分:其一为活性炭催化臭氧分解为氧气,活性炭在其中发挥催化剂的作用,机制主要是活性炭的强烈吸附能力导致局部位置臭氧的富集、降解;其二活性炭起到反应物的作用,臭氧及其降解中间物破坏活性炭表面结构和基团,导致活性炭催化降解性能的下降;其三为臭氧以上述两种机制降解形成氧气和各种氧化物时释放的热量导致降解区域温度升高,进一步促进臭氧降解.

(3)活性炭催化降解臭氧是一放热过程,产热量和臭氧浓度、催化剂性质、气流流量、速度、反应器结构等有关. 在一定的条件下,产热导致的温度呈现一定的时空分布,可通过此规律研究催化剂的效能和安全性、稳定性等,还可以用于降解处理

器的设计.

参考文献:

- [1] Rakitskaya T L, Ennan A A, Granatyuk I V, *et al.* Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica[J]. *Catalyst Today*, 1999, **53**(4): 715-723.
- [2] Destailats H, Lunden M M, Singer B C, *et al.* Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: a bench-scale chamber study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(14): 4421-4426.
- [3] Bhangarm S, Cowlin S C, Singer B C, *et al.* Ozone levels in passenger cabins of commercial aircraft on North American and transoceanic routes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(11): 3938-3943.
- [4] Lin J J, Kawai A, Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(2): 157-165.
- [5] 张博,徐九华,李宏煦,等. 不同方法制备碳载金催化剂对臭氧的催化分解[J]. *有色金属*, 2011, **63**(1): 105-108.
- [6] Álvarez P M, Masa F J, Jaramillo J, *et al.* Kinetics of ozone decomposition by granular activated carbon[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(8): 2545-2553.
- [7] 印红玲,谢家理,杨庆良,等. 臭氧在金属氧化物上的分解机理[J]. *化学研究与应用*, 2003, **15**(1): 1-5.
- [8] 史蕊,张博,李宏煦,等. 用于臭氧分解的碳载纳米金催化剂制备及性能表征[J]. *有色金属*, 2010, **62**(4): 45-48.
- [9] 初庆东,白敏冬,白希尧. 剩余臭氧气体分解实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2002, **25**(3): 1-4.
- [10] 陈烨璞,蒋爱丽,谭桂霞,等. 臭氧催化分解的研究[J]. *工业催化*, 2006, **14**(5): 52-55.
- [11] 顾玉林,刘淑文,徐贤伦. 臭氧分解催化剂的制备及性能研究[J]. *工业催化*, 2002, **10**(6): 39-42.
- [12] 刘长安,孙德智,李伟. 催化分解法处理臭氧尾气的研究[J]. *环境保护科学*, 2003, **29**(5): 1-3.
- [13] 张竞杰,张彭义,张博,等. 活性炭负载金催化分解空气中低浓度臭氧[J]. *催化学报*, 2008, **29**(4): 335-340.
- [14] 张博,史蕊,张彭义,等. 制备条件对 Au/AC 催化分解臭氧性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, **39**(4): 692-696.
- [15] 李伟,孙德智,刘长安,等. 活性炭负载复合催化剂分解臭氧的研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, **36**(5): 624-627.

CONTENTS

Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake	LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)
Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau	XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)
Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis	ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)
Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data	ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)
Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)
Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index	DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)
Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea	WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)
Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae	YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)
Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea	MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)
Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)
Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event	YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)
Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)
Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)
Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring	LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)
Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan	ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)
Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet	WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)
Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin	XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)
Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area	LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)
Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin	NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)
Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary	LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)
Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China	YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)
Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators	YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)
Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae	PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)
Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO ₃) ₃ ·(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Modified GAC in the Presence of H ₂ O ₂	ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)
Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation	HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)
Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside	LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)
Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers	WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)
Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation	JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)
Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter	SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)
Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact	FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)
Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation	ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)
Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties	YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)
Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor	LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)
Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity	CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)
Sorption of 17 β -estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM	ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)
Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment	ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)
Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model	HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)
Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polyacrylate	WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)
<i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants	TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)
Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway	GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)
Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk	LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)
Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments	WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)
Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals	TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)
Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption	LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)
Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2	ZHANG Yu-xin, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)
Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain	WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)
Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain	SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)
Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period	PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)
N ₂ O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain	PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)
Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing	WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)
Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer	LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)
Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662)
Effect of Elevated O ₃ on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean	WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)
Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress	WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)
Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting	ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行