

γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化水中嗅味物质机理探讨

陈忠林, 齐飞, 徐冰冰, 沈吉敏, 贲岳, 叶苗苗

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 以 γ - Al_2O_3 粉末为催化剂, 研究催化臭氧氧化去除水体中典型嗅味物质 2-甲基异茨醇(MIB)的效能与机理. 结果表明, γ - Al_2O_3 能够明显促进臭氧氧化去除 MIB, 表现出很好的催化活性, 叔丁醇对 γ - Al_2O_3 催化氧化去除 MIB 过程具有明显的抑制作用. 在催化臭氧氧化去除 MIB 过程中, γ - Al_2O_3 表面电荷状态及表面羟基的带电性质与溶液的 pH 值有关. 当溶液 pH 值与 γ - Al_2O_3 的 pH_{zpc} 接近时, γ - Al_2O_3 的催化作用最为明显. γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化过程中自由基的相对量值 R_{ct} 比单独臭氧氧化过程高出近 1 个数量级, 这进一步表明 γ - Al_2O_3 能明显促进臭氧分解产生更多的羟基自由基. 最后还考察了不同摩尔比例的臭氧分解促进剂与抑制剂对 γ - Al_2O_3 催化臭氧分解的影响.

关键词: γ - Al_2O_3 ; 2-甲基异茨醇(MIB); 羟基自由基($\cdot\text{OH}$); pH_{zpc} ; 表面羟基

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0563-06

Mechanism Discussion of γ -Alumina Catalyzed Ozonation for 2-Methylisoborneol Removal

CHEN Zhong-lin, QI Fei, XU Bing-bing, SHEN Ji-min, BEN Yue, YE Miao-miao

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

Abstract: The efficiency and mechanism in degradation of 2-methylisoborneol (MIB) as taste and odor compound in drinking water were studied under the condition where γ -alumina catalyzed ozonation. As a result, γ -alumina can behave distinct activity in enhancing the efficiency of ozonation MIB. Tert-butyl alcohol had a remarkable restrain effect on removal efficiency of catalytic ozonation MIB by γ -alumina. The surface charge status and surface hydroxyl groups status of γ -alumina and pH values of the solution can be linked together. When the pH value of solution was near the pH_{zpc} of γ - Al_2O_3 , there was a most observable activity in catalyzed ozonation process. R_{ct} , which denoted the relative concentration of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), was much higher in catalyzed ozonation process than in ozonation process. This result further illuminated that γ - Al_2O_3 can promote ozone decomposition to produce $\cdot\text{OH}$. Finally, it was investigated that the effect of r_{PI} on catalyzed ozone decomposition and ozone decomposition.

Key words: γ -alumina; 2-methylisoborneol; hydroxyl radicals; pH_{zpc} ; surface hydroxyl groups

工业废水和生活污水的大量排放致使水体(特别是湖泊、水库水)中的氮、磷大量积累,藻类和菌类大量繁殖,水体严重富营养化. 水体中藻类和菌类过度增长而分泌的次生代谢产物是天然水体产生嗅味的主要原因^[1]. 天然水体中产生嗅味的物质主要包括 2-甲基异茨醇(MIB), 土臭素(Geosmin), 2-甲氧基-3-异丙基吡嗪(IPMP), 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪(IBMP), 2,4,6-三氯苯甲醚(TCA)等,其中以 MIB 最为常见. MIB 的浓度仅为数十 ng/L 时,便可引起较浓的土霉味^[2],常规的饮用水处理工艺难以有效地去除水中嗅味,致使饮用者产生感官上的不悦^[3]. 因此,研究有效去除饮用水中嗅味物质的深度处理技术非常必要.

臭氧氧化法是一种较安全的水处理技术,已经较为广泛地应用于消毒和有机物的预氧化过程. 臭氧虽然能氧化水中许多难降解有机物,但也存在一些不足之处:臭氧仅能氧化去处部分有机物,但不易

将有机物彻底降解为 CO_2 和 H_2O , 臭氧氧化的部分副产物毒性较高^[4]. 与之相比,以臭氧为基础的催化臭氧氧化技术可以有效提高臭氧对有机物的去除效能,降低副产物的毒性.

鉴于常规给水处理工艺对水体中致嗅物质的去除能力较低,实验选用 γ - Al_2O_3 粉末为催化剂,对其催化臭氧氧化去除水中痕量 MIB 效能进行研究,并探讨 γ - Al_2O_3 催化臭氧分解形成羟基自由基的反应机理.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

商品活性氧化铝经过研细、焙烧、冷却、研磨后,

收稿日期: 2006-03-12; 修订日期: 2006-05-29

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-04-0321); 国家自然科学基金项目(50008004)

作者简介: 陈忠林(1967~),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为饮用水处理理论与技术, E-mail: zhonglinchen@hit.edu.cn

过筛选粒径在 0.075 ~ 0.5 mm 的部分备用. 经过 X-射线粉末衍射仪(XRD)确认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.2 实验方法

2-甲基异茨醇(MIB)为本实验室所合成, 经 GC/MS 测试纯度达到 95% 以上. MIB 储备液以蒸馏水配制, 浓度为 22 mg/L. MIB 用正己烷液液萃取后用气相色谱仪(Agilent GC 4890D, HP-5 毛细管柱 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm , 氢火焰离子化检测器)测定^[5].

对氯苯甲酸(*p*CBA, *p*-chlorobenzoic acid)为美国 Sigma 公司生产, 纯度为 98%. 配制 *p*CBA 储备液浓度为 3.19 mmol/L. *p*CBA 浓度采用高效液相色谱(日本岛津公司, LC-10AVP)进行测定. 检测器为紫外检测器(234 nm), 色谱柱为 VP-ODS. 淋洗液为 7:3 的甲醇:0.5% 磷酸溶液, 流速为 1 mL/min, 进样量为 500 μL , 检测器波长为 234 nm.

催化臭氧氧化去除 MIB 实验在一经过改进的 1 L 平底烧瓶反应器内进行, 反应器中原水体积为 1 L. 以氧气为气源的臭氧发生器(哈尔滨久久电化学工程技术有限公司产 DHX-SS-1G 型实验室用臭氧发生器), 通过调节氧气流量、臭氧发生管两端电压、通入气体时间控制容器内水中臭氧浓度. 停止通气后, 向反应器内加入一定质量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、1 mL MIB 储备液. 开启磁力搅拌器进行搅拌, 在不同时间间隔取样, 立即用 0.1 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止氧化反应. 臭氧尾气用 KI 溶液吸收. 水中臭氧浓度用靛蓝法测定^[6].

催化臭氧分解实验在前面所述的反应器内进行. 采用相同方法控制水中臭氧浓度. 停止通气后, 向反应器内加入一定质量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 开启磁力搅拌器, 在不同时间间隔取样, 测定水中溶解性臭氧浓度.

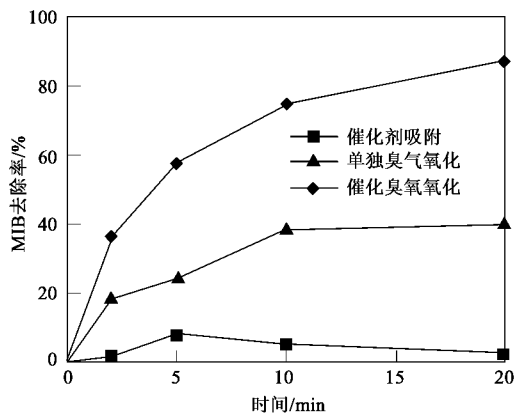
R_a 测定实验, 在前面所述的反应器内进行. 控制水中臭氧浓度, 停止通气后, 向反应器内加入一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、加入 1 mL *p*CBA 储备液, 使 *p*CBA 初始浓度为 3.19 $\mu\text{mol/L}$. 开启磁力搅拌器, 在不同时间间隔取样, 用 0.1 mmol/L 的 Na_2SO_3 终止氧化反应.

实验所用玻璃容器均用浓硫酸-重铬酸钾洗液浸泡, 用自来水和蒸馏水清洗 3 次.

2 结果与讨论

2.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化去除水中 MIB 效能

以蒸馏水配制水样, 比较了单独臭氧氧化、单独 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂吸附和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化对水中 MIB 的去除效果, 从图 1 中可以看出, 单独臭氧对 MIB 的氧化能力有限, 同时 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 MIB 的吸附能力也很微弱. 当投加 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末催化剂时, 臭氧氧化 MIB 去除率有显著提高. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 去除率远大于单独臭氧氧化和催化剂对 MIB 吸附二者去除率之和.



磷酸盐缓冲溶液浓度为 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 6.6, $[\text{O}_3]_0 = 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投量为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{MIB}]_0 = 22 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

图 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 效能

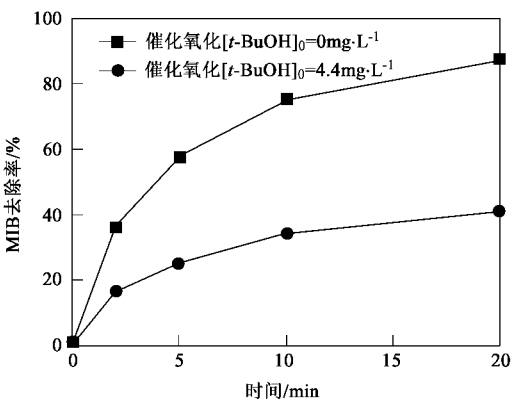
Fig.1 Efficiency of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzed ozonation of MIB

2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化去除水中 MIB 机理探讨

2.2.1 叔丁醇对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 效能影响

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的引入, 可能改变了单纯臭氧氧化 MIB 的氧化过程. 推测 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 促进了臭氧分解, 产生了氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$ (氧化还原电位 2.80 eV). 实验过程中通过考察自由基抑制剂对氧化过程的影响, 以验证 $\cdot\text{OH}$ 氧化 MIB 的过程. 自由基抑制剂叔丁醇 (*t*-BuOH) 与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的反应常数为 $k = 5.9 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 它与羟基自由基反应生成惰性中间物质, 终止臭氧分解链式反应. 因此, *t*-BuOH 是 1 种常用的自由基抑制剂^[7].

图 2 描述了 *t*-BuOH 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的影响. 向催化臭氧氧化体系中加入 4.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 *t*-BuOH, 即导致 MIB 的氧化去除率由 87% 降低到 41%, 说明 *t*-BuOH 起到了抑制 $\cdot\text{OH}$ 产生的作用. *t*-BuOH 的加入使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化 MIB 的去除效果有明显降低, 间接验证了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能够促进臭氧分解及产生 $\cdot\text{OH}$ 的假设.



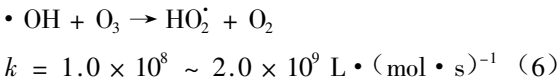
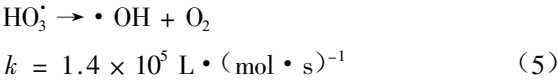
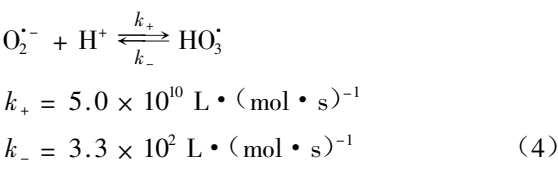
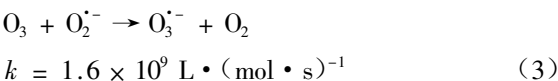
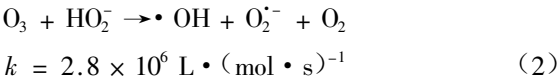
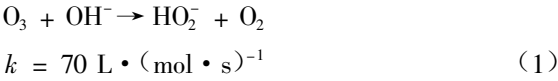
实验条件同图 1

图 2 叔丁醇对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.2 Effect of *t*-BuOH on efficiency of catalyzed ozonation of MIB

2.2.2 pH 值对催化臭氧氧化 MIB 与催化臭氧分解的影响

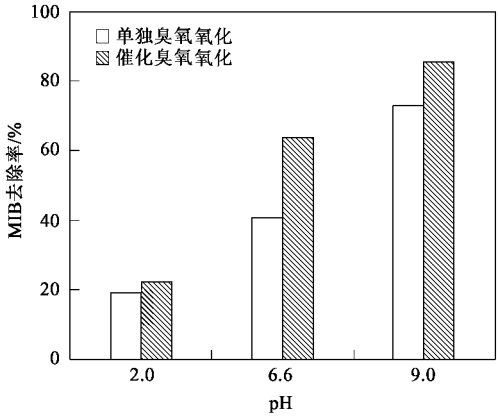
蒸馏水中臭氧的分解机理可用以下反应方程式表示^[8]:



因此, OH^- 是臭氧链式分解的引发剂, HO_2^- 是臭氧链式分解反应的中间物质, 这就是 OH^- 可以启动臭氧链式分解的原因. 溶液的 pH 值表征了溶液中 OH^- 的浓度. 因此, pH 值对臭氧分解及臭氧在水中变化过程有显著影响.

实验考察了在不同 pH 值条件下, 臭氧单独氧化 MIB 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的效能. 由图 3 可知, pH 值对臭氧氧化 MIB 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 均有显著影响. 当 pH = 2.0 时, 单独臭氧氧化 MIB 效能较低, MIB 去除率仅为 19.1%; 当 pH 为

6.6 时, 单独臭氧氧化 MIB 去除率有较为明显提高, 去除率为 40.7%; 当 pH = 9.0 时, 即碱性条件下, 臭氧氧化 MIB 能力较强, MIB 去除率达到 72.9%. 上述实验数据表明, OH^- 离子可以加速水中溶解的 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 从而提高氧化去除 MIB 的效率. OH^- 离子浓度越大, 臭氧分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 越多, MIB 的去除率越高.



磷酸盐缓冲溶液浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MIB}]_0 = 22 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

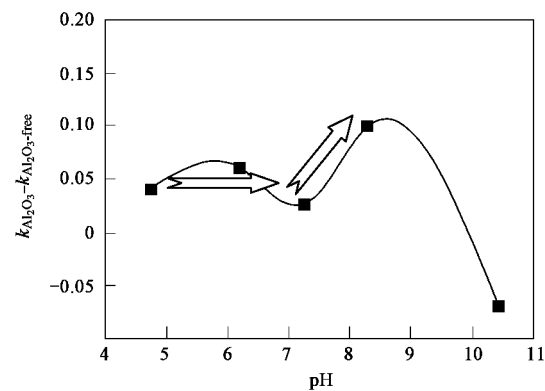
图 3 pH 值对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.3 Effect of pH on the efficiency of catalyzed ozonation of MIB

为进一步探求 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化机理, 以臭氧分解反应速率常数表征臭氧在水中的过程变化, 考察了 pH 值对臭氧氧化和催化臭氧氧化过程中臭氧分解速率的影响. 图 4 表示了不同 pH 值条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧分解速率常数与单独臭氧分解速率常数之差. 当 pH 值在 8.0 ~ 9.0 之间时, 曲线有一拐点, 即此时 $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} - k_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-free}}$ 达到最大, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对臭氧分解贡献最显著.

金属氧化物在水中催化臭氧分解和催化臭氧氧化水中难降解有机物的能力与金属氧化物表面性质密切相关. 由于金属氧化物表面的金属离子配位不饱和, 所以水中的金属氧化物表面会吸附水, 离解生成 H^+ 和 OH^- 而形成表面羟基^[9]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 同其他金属氧化物一样具有这种性质. 即由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面离子配位不饱和, 在水中表面能够吸附水分子. 水分子解离, 形成表面羟基, 覆盖在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面^[10]. 催化臭氧氧化 MIB 效果如此显著, 可能与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附水分子形成羟基组分有关.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面性质受溶液 pH 值的影响较大, 其表面羟基可能随着溶液 pH 值不同而呈现不同的



($k_{Al_2O_3}$ 为 $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧分解反应速率常数,
 $k_{Al_2O_3-free}$ 为臭氧自分解反应速率常数)
磷酸盐缓冲溶液浓度为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[O_3]_0 = 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
催化剂投量为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 4 $\gamma-Al_2O_3$ 对臭氧分解的促进作用

Fig.4 Promote effect of catalyzed ozone decomposition with $\gamma-Al_2O_3$

带电形式.金属氧化物的表面羟基形态通常与其 pH_{zpc} 有关, pH_{zpc} 是指金属氧化物表面静电荷为零时的 pH 值,此时通过质子平衡,使金属氧化物表面正负电荷总量平衡^[11]. $\gamma-Al_2O_3$ 表面质子平衡式^[10] 如图 5 所示.

酸性条件下 ($pH < pH_{zpc}$), $\gamma-Al_2O_3$ 的表面显阳性;在碱性条件下 ($pH > pH_{zpc}$) $\gamma-Al_2O_3$ 的表面显阴性.由于 $\gamma-Al_2O_3$ 的 pH_{zpc} 在 $8.0 \sim 9.7$ 范围内^[12], 因此当反应体系的 pH 值在 $8.0 \sim 9.0$ 之间时, $\gamma-Al_2O_3$ 表面可能呈现零电荷现象.根据图 4 的实验结论,在此 pH 值条件下,臭氧分解速率常数有最显著的提高,这与 $\gamma-Al_2O_3$ 的表面羟基不带电荷的性质有关.当反应体系 pH 值与 $\gamma-Al_2O_3$ 的 pH_{zpc} 接近时, $\gamma-Al_2O_3$ 表现出很好的催化臭氧分解的活性.

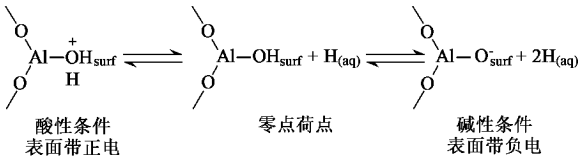


图 5 $\gamma-Al_2O_3$ 表面质子平衡式

Fig.5 Surface proton equation of $\gamma-Al_2O_3$

2.2.3 $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧分解促进羟基自由基($\cdot\text{OH}$)产生

根据叔丁醇和 pH 值对 $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧氧化的影响,推测 $\gamma-Al_2O_3$ 促进臭氧分解产生羟基自由

基.因此确定臭氧氧化和催化臭氧氧化各自体系中的羟基自由基浓度是十分必要的.实验选择对氯苯甲酸作为探针化合物,测算 $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧氧化 MIB 过程中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度^[13]. $p\text{CBA}$ 与臭氧的反应速率常数 $k_{O_3/p\text{CBA}} \leq 0.15\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[14], 表明对氯苯甲酸与臭氧的反应活性很低,而 $p\text{CBA}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH}/p\text{CBA}} = 5.2 \times 10^9\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[15], 即 $p\text{CBA}$ 可以快速地与 $\cdot\text{OH}$ 反应.因此,可以通过 $p\text{CBA}$ 浓度的变化间接地测定 $\cdot\text{OH}$ 浓度.定义变量 R_{ct} 表示反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 浓度与臭氧浓度之比,则有式(7)和(8).

$$R_{\text{ct}} = \int_t^0 [\cdot\text{OH}] dt / \int_t^0 [O_3] dt \tag{7}$$

$$\ln \left\{ \frac{[p\text{CBA}]_t}{[p\text{CBA}]_0} \right\} = -k_{\cdot\text{OH}/p\text{CBA}} \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt$$
$$= -k_{\cdot\text{OH}/p\text{CBA}} R_{\text{ct}} \int_0^t [O_3] dt \tag{8}$$

根据(8)式,由实验中测得的 $p\text{CBA}$ 浓度变化,可以通过求出 R_{ct} 来间接反映氧化过程中 $\cdot\text{OH}$ 浓度.实验求得的单独臭氧氧化过程中 $R_{\text{ct}} = 4.45 \times 10^{-7}$, $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧氧化过程中 $R_{\text{ct}} = 2.84 \times 10^{-6}$.催化臭氧氧化过程中 R_{ct} 较臭氧单独氧化高出近 1 个数量级,表明 $\gamma-Al_2O_3$ 的加入使 $\int [\cdot\text{OH}] dt / \int [O_3] dt$ 增加了.在相同臭氧投加量的条件下,加入 $\gamma-Al_2O_3$ 增加了 $\cdot\text{OH}$ 的产量,从而提高了对 MIB 的氧化去除效率.

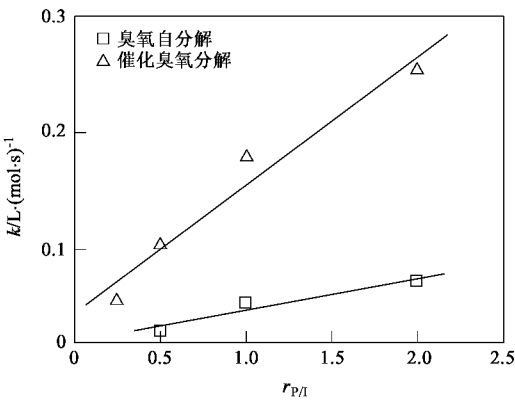
2.2.4 $\cdot\text{OH}$ 生成促进剂和抑制剂对臭氧分解的影响

水中 $\cdot\text{OH}$ 生成促进剂和抑制剂,对臭氧分解、自由基产率及氧化有机物的氧化能力都有重要的影响^[16].典型的 $\cdot\text{OH}$ 生成促进剂为甲醇(MeOH), $\cdot\text{OH}$ 生成抑制剂为醋酸根(acetate)、 $t\text{-BuOH}$ 及重碳酸根(HCO_3^-)/碳酸根(CO_3^{2-}),它们与臭氧分子及 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数见表 1^[15,17,19].

表 1 $\cdot\text{OH}$ 促进剂、抑制剂与臭氧分子、羟基自由基的反应速率常数
Table 1 Reaction rate constants of the promoters and inhibitors of $\cdot\text{OH}$ with ozone and hydroxyl radicals

化合物	$k_{O_3}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	$k_{\cdot\text{OH}}/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$
MeOH	≈ 0.024	9.7×10^8
醋酸根	3.0×10^{-5}	7.9×10^7
$t\text{-BuOH}$	≈ 0.003	5.9×10^8
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$\ll 0.01 / < 0.01$	$8.5 \times 10^6 / 4 \times 10^8$

实验选取甲醇(MeOH)为 $\cdot\text{OH}$ 生成的促进剂,选取醋酸根为 $\cdot\text{OH}$ 的抑制剂.通过改变促进剂同抑制剂的摩尔比($r_{\text{P/I}} = [\text{MeOH}]_0/[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0$),考察臭氧分解速率常数变化情况,实验结果见图 6.



磷酸盐缓冲溶液浓度为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.6$,
[O_3] $_0=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投量为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 P/I 对臭氧分解,催化臭氧分解速率常数的影响
Fig.6 Effect of P/I on the reaction rate constant of ozone decomposition and catalyzed ozone decomposition

从图 6 中可以看出,随着 $r_{\text{P/I}}$ 的增加,单独臭氧分解和催化臭氧分解的反应速率常数均呈现增加的趋势.表明 MeOH 作为 $\cdot\text{OH}$ 生成的促进剂,促进了臭氧的链式分解反应,使臭氧分解速率增加.催化臭氧分解时,臭氧分解速率常数较单独臭氧分解时增加迅速,这是由于催化剂的加入,促进了臭氧分解,同时 MeOH 也促进了溶液中臭氧分解,二者共同作用,使催化臭氧分解速率常数较单独臭氧分解时增加较快.实验中发现,无论是单独臭氧分解还是催化臭氧分解, $\cdot\text{OH}$ 抑制剂增加,即 $r_{\text{P/I}}$ 减小,臭氧分解速率较小,表明 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂与 $\cdot\text{OH}$ 反应,形成了惰性化合物,抑制了臭氧分解链式反应. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧体系中臭氧的分解速率常数高于单独臭氧氧化体系中臭氧的分解速率常数,而且前者受 $r_{\text{P/I}}$ 的影响显著,说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的加入促进了臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$,加快了臭氧分解速率.

3 结论

与单独臭氧氧化相比, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以有效催化臭氧氧化水中嗅味物质 MIB.叔丁醇对催化臭氧氧化降解 MIB 和臭氧分解具有显著影响, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化水中 MIB 是通过 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)实现的.单独臭氧氧化过程中 R_{ct}

$=4.45\times 10^{-7}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化过程中 $R_{\text{ct}}=2.84\times 10^{-6}$,通过比较 R_{ct} 的变化,证实了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化去除 MIB 的实质是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$,进而氧化去除 MIB.通过考察 $r_{\text{P/I}}$ 对臭氧自分解和催化臭氧分解的影响,进一步说明了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有促进臭氧分解,产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力.溶液 pH 值对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面性质有显著影响,是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 pH_{zpc} 决定了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基电荷状态.当水体 pH 值同 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 pH_{zpc} 接近时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性最高.

参考文献:

[1] 王占生,刘文君.微污染源饮用水处理[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.43~45.
[2] Suffet I H. The Drinking Water Taste and Odor Wheel for The Millennium: beyond Geosmin and 2-methylisoborneol [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(6): 1~13.
[3] Lalezary S, Pirbazari M, McGuire M J. Oxidation of Five Earthy-musty Taste and Odor Compounds[J]. Journal of American Water Works Association, 1986, 78(3): 62~69.
[4] 陈琳,刘国光,吕文英.臭氧氧化技术前瞻[J].环境科学与技术,2004, 27: 143~161.
[5] 尹桂茹.饮用水中嗅味物质 2-甲基异茨醇的氧化去除研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2004.
[6] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15(4): 449~456.
[7] AWWA Research Foundation and Compagnie Générale des Eaux Foundmental Aspects. Ozone in water treatment application and engineering [M]. Michigan USA: Lewis Publisher, 1999. 18~19.
[8] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443~1467.
[9] Stumm W, Morgan J(著),汤鸿霄等(译).水化学[M].北京:科学出版社,1987.460~465.
[10] Kasprzyk-Hordern B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 110(1-2): 19~48.
[11] Mullet M, Fievet P, Szymczyk A, et al. Simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes [J]. Desalination, 1999, 121(1): 41~48.
[12] Grün M, Kurganov A A, Schachluth S, et al. Comparison of an ordered mesoporous aluminosilicate, silica, alumina, titania and zirconia in normal-phase high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 740(1): 1~9.
[13] Michael S E, Gunten U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation process. I. The R_{ct} concept [J]. Ozone Science and Engineering, 1999, 21(3): 239~260.
[14] Yao C C D, Haag W R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants [J]. Water Research,

1991, **25**(7): 761 ~ 773.

[15] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 1988, **17**: 513 ~ 886.

[16] 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]. Environmental Science and Technology, 1985, **19**(12): 1206 ~ 1213.

[17] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I. Non-dissociation organic compounds[J]. Water Research, 1983, **17**(2): 173 ~ 183.

[18] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II. Dissociation organic compounds [J]. Water Research, 1983, **17**(2): 185 ~ 194.

[19] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III. Inorganic compounds and radicals [J]. Water Research, 1985, **19**(8): 993 ~ 1004.

2005 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

代码	期刊名称	总被引频次	学科内排名	影响因子	学科内排名
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	239	28	0.341	24
Z549	安全与环境学报	429	21	0.723	10
Z029	长江流域资源与环境	540	15	0.715	11
Z024	城市环境与城市生态	539	16	0.395	18
Z015	电镀与环保	332	26	0.479	15
Z013	工业水处理	786	9	0.348	23
Z032	工业用水与废水	179	30	0.171	29
Z010	海洋环境科学	472	18	0.474	16
Z009	化工环保	355	24	0.385	20
Z017	环境保护科学	233	29	0.160	31
Z005	环境工程	446	20	0.280	26
Z004	环境科学²⁾	2 270	1	1.342	2
Z003	环境科学学报	1 932	2	1.138	3
Z002	环境科学研究	887	7	0.776	7
Z025	环境科学与技术	459	19	0.354	21
Z019	环境污染与防治	571	13	0.389	19
Z021	环境污染治理技术与设备	1 141	6	0.536	14
Z023	农村生态环境	521	17	0.772	8
Z008	农业环境科学学报	1 273	5	0.726	9
Z011	上海环境科学	880	8	0.538	13
H784	生态环境	697	11	0.889	6
Z016	水处理技术	558	14	0.351	22
Z007	四川环境	243	27	0.209	28
T953	消防科学与技术	147	31	0.164	30
Z551	植物资源与环境学报	394	22	0.397	17
G129	中国安全科学学报	589	12	0.598	12
Z030	中国环境监测	340	25	0.274	27
Z001	中国环境科学	1 714	3	0.978	4
Z546	中国人口资源与环境	373	23	0.302	25
Z022	资源科学	763	10	0.974	5
Z012	自然资源学报	1 496	4	1.771	1

1)数据源于:中国科学技术信息研究所.2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M].北京:科学技术文献出版社.2006.202.

2)《环境科学》2002、2003、2004、2005、2006 年连续 5 届荣获“百种中国杰出学术期刊”称号