

改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量硝基苯

孙志忠, 赵雷, 马军

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 以硝基苯为目标反应物, 对改性蜂窝陶瓷、蜂窝陶瓷催化臭氧化和单独臭氧氧化去除水中微量有机污染物的效果进行了比较。发现与单独臭氧氧化相比, 改性蜂窝陶瓷和蜂窝陶瓷催化臭氧化工艺可以提高水中硝基苯的去除率, 分别为 38.35% 和 15.46%。在本次实验条件下, 随着改性蜂窝陶瓷催化剂的用量增加到 5 份, 硝基苯的降解效率上升了 30.55%; 3 种工艺对硝基苯的去除率都随着温度的升高而显著增加, 随着 pH 值的升高越来越大, 在 pH=10.00 左右时, 臭氧/改性蜂窝陶瓷联用对硝基苯的去除优势消失; 臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的去除遵循自由基机理; 催化剂对硝基苯的吸附很小, 对去除几乎没有影响; 对于 3 个体系, 将总量相同的 O₃ 多次投加可以获得明显优于一次性投加的去除效果; 改性蜂窝陶瓷催化剂的使用寿命较长。

关键词: 催化臭氧化; 改性蜂窝陶瓷; 硝基苯; 降解

中图分类号: TU991.2; X520.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)06-0084-05

Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Modified Ceramic Honeycomb Catalyzed Ozonation

SUN Zhi-zhong, ZHAO Lei, MA Jun

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

Abstract: Comparative experiments of modified ceramic honeycomb, ceramic honeycomb catalyzed ozonation and ozonation alone were conducted with nitrobenzene as the model organic pollutant. It was found that the processes of modified ceramic honeycomb and ceramic honeycomb catalyzed ozonation could increase the removal efficiency of nitrobenzene by 38.35% and 15.46%, respectively, compared with that achieved by ozonation alone. Under the conditions of this experiment, the degradation rate of modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation increased by 30.55% with the increase of amount of catalyst to 5 blocks. The degradation rate of three process all increased greatly with the increase of temperature and value of pH in the solution. But when raising the pH value of the solution to 10.00, the advantage of modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation processes lost. The experimental results indicate that in modified ceramic honeycomb catalyzed ozonation, nitrobenzene is primarily oxidized by $\cdot\text{OH}$ free radical in aqueous solution. The adsorption of nitrobenzene is too limited to have any influence on the degradation efficiency of nitrobenzene. With the same total dosage of applied ozone, the multiple steps addition of ozone showed a much higher removal efficiency than that obtained by one step in three processes. Modified ceramic honeycomb had a relative longer lifetime.

Key words: catalyzed ozonation; modified ceramic honeycomb; nitrobenzene; degradation

化学氧化法是有效去除有机污染物的方法之一。臭氧氧化在水处理中的应用十分广泛, 是去除有机污染物的一种重要方法, 其作用为杀菌消毒, 改善色度、味觉和嗅觉, 氧化有机物, 加强难降解有机物和天然有机物等的生物降解性或改善絮凝效果等^[2,3]。但是对于近年来微污染水源水中出现的一些有机污染物, 单独臭氧氧化却很难将其降解。因此, 使用均相或非均相催化剂来提高臭氧氧化能力的高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes)得到了研究者的普遍重视, 这些技术主要有 O₃/UV、O₃/H₂O₂、O₃/Mn²⁺及 O₃/TiO₂^[4~8]。本实验首次采用改性蜂窝陶瓷作为催化剂, 非均相催化臭氧化去除水中微量的硝基苯, 具有良好的氧化分解效果。实验过程中的某些现象与现存的催化臭氧化理论有所

差异, 足以证明该气、液、固三相反应机理的复杂性和继续深入探讨的必要性。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验工艺流程如图 1 所示。

制取臭氧的原料为纯氧, 由 XFZ-5 型臭氧发生器(清华大学生产)产生。反应器由不锈钢制成, 直径 50 mm, 高 1 850 mm, 有效容积 3 L。臭氧经过反应器底部的多孔布气板形成细小气泡与改性蜂窝陶瓷及溶液接触, 从而发生气、液、固三相反应。臭氧尾气由

收稿日期: 2004-10-13; 修订日期: 2004-12-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 孙志忠(1963~), 男, 博士研究生, 研究方向为饮用水高级处理技术。

KI 溶液进行吸收。

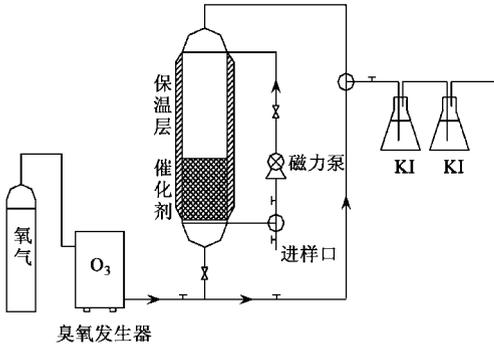


图 1 实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验材料

实验采用蒸馏水配制原水.硝基苯为重蒸处理的分析纯(北京化工厂),纯度达 99.80%,在原水中的初始浓度为 $50\mu\text{g/L}$,采用 GC-14C 气相色谱仪(日本岛津制作所生产)测定硝基苯的含量.实验中用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,用 pH S-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂生产)测定.

试验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,然后再由自来水和蒸馏水依次洗涤.非容量玻璃仪器在经上述处理后再在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温处理过夜.

1.3 改性催化剂的制备

蜂窝陶瓷(上海闸北彭义耐火材料厂)外型为圆柱体,直径 50 mm,长 50 mm,孔密度为 62 孔/ cm^2 ,壁厚 0.4 mm,经 BET 测定比表面积为 $0.351\text{ m}^2/\text{g}$,XRD 检测蜂窝陶瓷主晶相为 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$.在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗,然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,采用浸渍法制成改性催化剂备用.

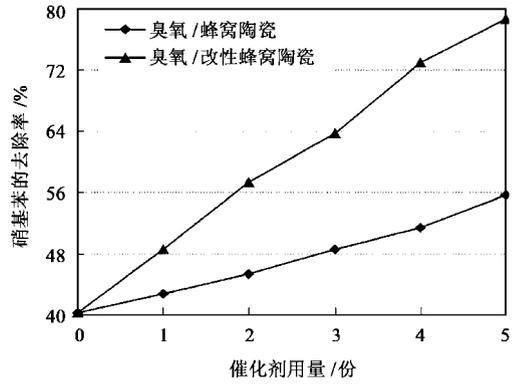
1.4 实验方法

实验前先用蒸馏水冲洗反应器,再用臭氧预处理 4 min 以去除反应器中可能消耗臭氧的干扰成分,然后排空,再用蒸馏水冲洗 2 次.进行臭氧/改性蜂窝陶瓷实验时,拆下反应器下部(由法兰连接),装入改性蜂窝陶瓷.用磁力驱动泵将已配好的 3L 硝基苯溶液通入反应器中,臭氧投加量为 0.987 mg/L ,反应中由磁力驱动泵强制循环,每隔 2 min 取样,取样前在取样瓶中滴入硫代硫酸钠终止臭氧与硝基苯的反应.

2 结果与讨论

2.1 改性催化剂用量对硝基苯降解效率的影响

实验考察了在蒸馏水体系中,不同改性蜂窝陶瓷催化剂的用量对硝基苯降解效率的影响,结果如图 2 所示.



初始浓度: $50\mu\text{g/L}$ 温度: $20\text{ }^\circ\text{C}\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 进样 pH 值:6.87

臭氧投加量: 0.987 mg/L 水质:蒸馏水

图 2 不同改性蜂窝陶瓷催化剂用量对硝基苯降解效率的影响

Fig.2 Effect of different amount of modified catalysts on degradation rate of nitrobenzene

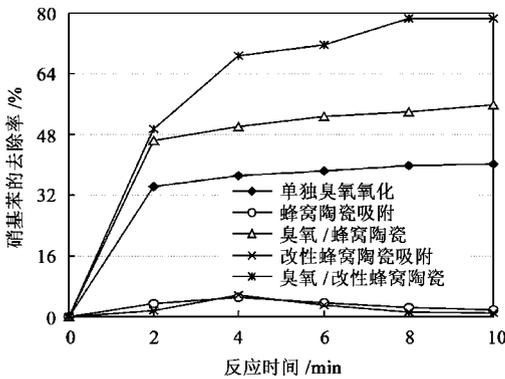
在室温,反应溶液 $\text{pH} = 6.87$,硝基苯浓度 $50\mu\text{g/L}$ 条件下,10 min 内单独臭氧氧化对硝基苯的去除率为 40.27%,当蜂窝陶瓷催化剂增加为 5 份时, O_3 /蜂窝陶瓷和 O_3 /改性蜂窝陶瓷去除率分别为 55.73%和 78.62%.由图 2 知,硝基苯的降解效率随着蜂窝陶瓷催化剂和改性蜂窝陶瓷催化剂用量的增加逐渐上升,成正相关.说明随着催化剂用量的增加,加大了与臭氧和硝基苯的有效接触面积,使得臭氧分散得更加均匀,文献报道硝基苯与臭氧的反应速率常数为 $(0.09\pm 0.02)\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1[9]}$,硝基苯与自由基的反应速率常数为 $2.2\times 10^8\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1[10]}$,可见单独臭氧与硝基苯几乎不反应,但是由于在 pH 值 6.87 和温度 $20\text{ }^\circ\text{C}\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 实验条件下,实验中单独臭氧氧化的降解来源于臭氧的自分解产生的自由基,而催化臭氧化可能增加了单位时间内引发 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量,加速了硝基苯的降解效率.

2.2 改性催化剂吸附对硝基苯降解效率的影响

为了考察改性催化剂对硝基苯的吸附情况及其对去除效率的影响,实验检测了同样条件下的吸附数据,结果如图 3 所示.

实验结果显示,改性蜂窝陶瓷对硝基苯的吸附作用很弱,并且随着反应的进行出现脱附.反应时间 10 min 内,单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的去除率分别为 40.27%、55.73%和 78.62%,单独蜂窝陶瓷和改性催化剂对硝基苯的吸附去除率为 1.93%和 0.98%,相对于臭氧氧化和催化氧化对硝基苯的去除率来说,其最终影响很小,几乎可以忽略不计,即

催化剂的吸附作用对硝基苯的去除过程没有太大的贡献.而 Gracia^[11]等对催化臭氧化的研究发现,有机物在催化剂表面的吸附是至关重要的,Andreozzi^[12]等也提出了影响物质吸附的因素必将改变体系活性,这种差异可能源于反应机理的不同.整个吸附过程在 4 min 时达到最大,随后出现脱附,这一过程在微观上体现了硝基苯分子与改性蜂窝陶瓷催化剂表面晶粒之间的极性作用.另外,由于改性工艺使得催化剂表面成分和形态有所改变,从而降低了催化剂与目标反应物之间的吸附作用.



初始浓度:50 $\mu\text{g/L}$ 温度:20 $\text{^\circ C} \pm 1\text{^\circ C}$ 进样 pH 值:6.87
 臭氧投加量:0.987 mg/L 水质:蒸馏水 催化剂用量:5 份
 图 3 改性蜂窝陶瓷催化剂吸附对硝基苯降解效率的影响

Fig.3 Effect of adsorption of modified catalysts on degradation rate of nitrobenzene

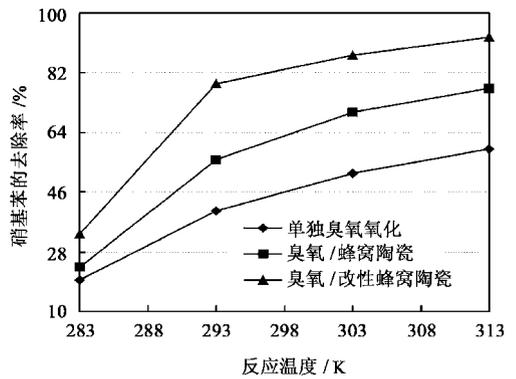
2.3 水样温度对硝基苯降解效率的影响

实验考察了水样温度对硝基苯降解效率的影响,结果如图 4 所示.从图 4 可以看出无论是单独臭氧氧化,还是催化氧化对硝基苯的去除率都随着温度的升高而显著增加.单独臭氧氧化当温度从 10 ^\circ C 升到 40 ^\circ C 时,对硝基苯的去除率从 19.61% 升高到 59.03%,同样条件下,臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率从 23.47% 升高到 77.41%,臭氧/改性催化剂氧化对硝基苯的去除率从 33.44% 升高到 92.72%.通过对比可知,臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的去除率升高程度很大,这在某种程度上很可能与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的引发有关,因为温度升高更有利于臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,即改性蜂窝陶瓷催化剂更有利于充当自由基的引发剂.

2.4 不同 pH 值对硝基苯降解效率的影响

实验对 5 种 pH 值条件下单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解效果进行研究,结果如图 5 所示.

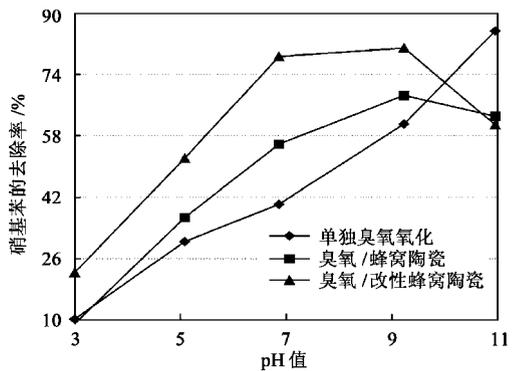
由图 5 可见,3 种氧化工艺对硝基苯的降解效果都随着 pH 值的升高而增大.比较发现在中



反应时间:10 min,其它反应条件同图 3

图 4 水样温度对硝基苯降解效率的影响

Fig.4 Effect of different temperature on degradation rate of nitrobenzene



反应条件同图 4

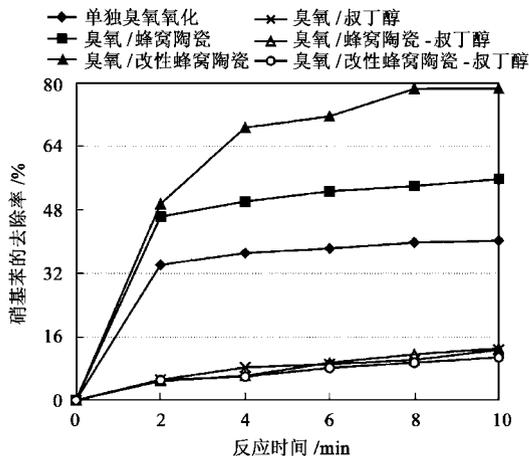
图 5 不同 pH 值对硝基苯降解效率的影响

Fig.5 Effect of different pH value on degradation rate of nitrobenzene

性偏酸的条件下,臭氧/蜂窝陶瓷氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率升高趋势比臭氧单独作用明显;在 pH = 6.87 时,臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的氧化去除率分别比臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和单独臭氧作用高 22.89 和 38.35 个百分点,其原因是随着 pH 值的升高,即 OH^- 离子浓度的增加,有利于链反应的引发,从而促进臭氧的分解,加速了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成^[4],使得硝基苯的去除速率也越来越大.这种趋势可以辅助说明改性蜂窝陶瓷催化剂具有更强的引发 $\cdot\text{OH}$ 自由基的作用;在 pH > 9.23 后,则与中性偏酸时情形相反,而且臭氧/蜂窝陶瓷催化氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化作用对硝基苯的去除率有所下降,在 pH = 10.00 左右时,臭氧/改性蜂窝陶瓷联用对硝基苯的去除优势消失.这可能是由于溶液的碱性较强,对改性蜂窝陶瓷催化剂的组成有一定的影响,从而改变了催化剂的表面结构,使催化剂发生一定程度的中

毒,导致了轻微的失活,从而降低了去除效果。

2.5 改性蜂窝陶瓷作用机理的初步探讨



叔丁醇浓度: 8 mg/L, 其它反应条件同图 3

图 6 叔丁醇对硝基苯降解效率的影响

Fig. 6 Effect of tert-butanol on degradation rate of nitrobenzene

实验中采用叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基的捕获剂,叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应速率常数为 $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[13],硝基苯与自由基的反应速率常数为 $2.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[10],即从对自由基的强抑制作用角度来研究臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化硝基苯的反应机理,结果如图 6 所示。

反应中叔丁醇浓度为 8 mg/L,由图 6 可见,单独臭氧氧化添加叔丁醇前后的去除率分别为 40.27% 和 12.72%,而臭氧/蜂窝陶瓷的去除率分别为 55.73% 和 13.09%,臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化的去除率分别为 78.62% 和 10.79%,各降低了 27.55%、42.64% 和 67.83% 个百分点。这样的实验结果说明,在反应过程中,叔丁醇作为较强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的捕获剂优先与 $\cdot\text{OH}$ 自由基发生反应,生成了具有高度选择性和惰性的中间产物^[4],从而终止了自由基型的链反应,阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 自由基与硝基苯的反应,导致臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的去除率大幅降低,即臭氧/改性蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯的去除遵循自由基机理。因此,进一步证实改性蜂窝陶瓷催化剂在反应过程中,与提高臭氧氧化能力的其他高级氧化技术的作用一样,可以引发臭氧基型链反应,加速臭氧分解生成 $\cdot\text{OH}$ 等自由基,从而促进整个氧化反应的进行。即作为催化剂,改性蜂窝陶瓷与臭氧共同作用降解微量有机物的反应,同其他涉及臭氧分解生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应(O_3/UV 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$ 及 O_3/TiO_2)一样,属于高级氧化技术。

相比而言,改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化工艺有效、方便,而且不要求在实验设备上做太大改动,只要在原有臭氧氧化设备上加一个负载催化剂的系统即可,适合应用于大规模的水处理过程中。此外,单独的一块蜂窝陶瓷就表现为一个固定床反应器,这样的整块结构与疏松地装在反应管中的丸型或粒型的催化剂相比有几项明显的优点:①就等量的催化剂来讲,跨层床的压力降比较小,因而可以得到较高的空间速度;②不会由于颗粒之间的相互磨擦而产生粉尘,使催化剂磨损。这些优点决定了该催化剂拥有广阔的实用前景。

2.6 不同臭氧投加工艺对硝基苯降解效率的影响

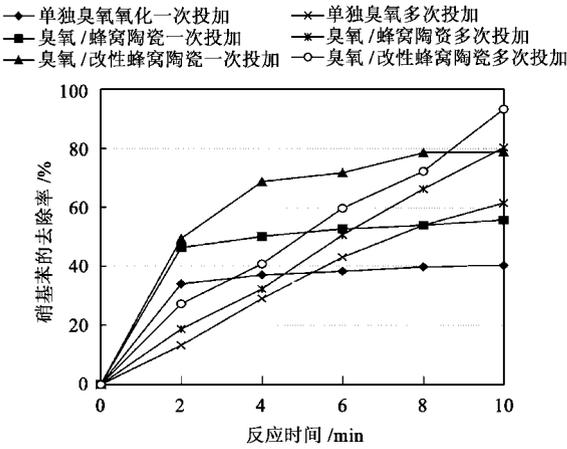
实验采取不同方式投加总量相同的 O_3 时,单独臭氧氧化、臭氧/蜂窝陶瓷氧化和臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解情况如图 7 所示。

可以看到,对于 3 个体系,将总量相同的 O_3 多次投加可以获得明显优于一次性投加的去除效果。单独臭氧氧化多次比一次性投加的去除率提高了 21.05%,臭氧/蜂窝陶瓷氧化提高了 24.53%,臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化提高了 14.57%。在反应前 2 min 内,单独臭氧氧化一次性投加是多次的 2.6 倍,而臭氧/蜂窝陶瓷氧化是 2.5 倍,臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化是 1.8 倍,这说明一次性投加工工艺在反应初始的前 2 min 内可以获得明显的去除效果。产生这种现象^[14]的原因在于一次性投加时,虽然初始反应阶段有较高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 自由基迅速生成,但是由于 $\cdot\text{OH}$ 十分活泼,在大量共存于水中的条件下,除一部分与硝基苯反应外,它们之间也可以相互作用而淬灭,因此,大量生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基又迅速消耗,这样导致后续反应阶段中 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度急剧下降,不能对硝基苯进一步有效氧化。而在多次投加时,随着 O_3 分阶段连续投入反应器中, $\cdot\text{OH}$ 自由基在前一反应阶段被消耗后又可以在下一个反应阶段从新生成,因而其浓度可以一直保持在有效的范围内,从而有利于硝基苯的持续氧化直至高度降解。

2.7 改性蜂窝陶瓷催化剂重复使用的性能变化

在本试验中,同一组改性蜂窝陶瓷催化剂连续使用 30 次,每次处理时间 10 min,总处理水量 90 L,结果发现臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率并没有明显变化,如图 8 所示,抽查的各组去除率都在 77%~81%之间,说明改性蜂窝陶瓷催化剂的使用寿命较长。

以改性蜂窝陶瓷作为催化剂,在水处理中去除有机污染物的相关报道几乎没有,因此,对于臭氧与

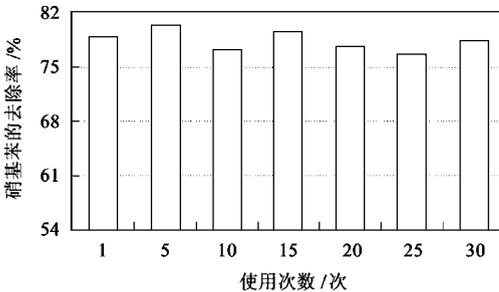


反应条件同图3

图7 不同臭氧投加工艺对硝基苯降解率的影响

Fig.7 Effect of different ways of ozone addition on degradation rate of nitrobenzene

改性蜂窝陶瓷在水溶液中的作用是否会对改性蜂窝陶瓷的性质产生影响还无从所知.但从上述实验中可见,连续30次的使用并没有造成对硝基苯去除效率的降低,说明在此条件下的反应并没有造成催化剂在某种程度上的失活,即改性蜂窝陶瓷的性质没有明显的改变.此外,关于改性蜂窝陶瓷在水溶液中更长时间的使用,其物理结构的变化,表面化学状态的分析,使用寿命的确定,活化再生方法的建立以及实际使用效果的研究,将在今后的工作中进行分析和探讨.



反应条件同图3

图8 改性蜂窝陶瓷催化剂重复使用的性能变化

Fig.8 Lifetime of modified catalysts on degradation rate of nitrobenzene

3 结论

实验证明改性蜂窝陶瓷是一种实用、方便、高效的催化剂.硝基苯的降解效率随着改性蜂窝陶瓷催化剂用量的增加逐渐上升,随着温度的升高而显著增加,随着pH值的升高越来越大,催化剂的吸附对于硝基苯的去除率影响很小.通过比较发现在中性

偏酸条件下,臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率升高趋势比单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化作用明显.在pH>9.23后,则与中性偏酸时情形相反,而且催化氧化作用对硝基苯的去除略有下降,在pH=10.00左右时,臭氧/改性蜂窝陶瓷联用对硝基苯的去除优势消失.臭氧/改性蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除遵循自由基机理.将总量相同的O₃多次投加可以获得明显优于一次性投加的去除效果.改性蜂窝陶瓷催化剂的使用寿命较长.

参考文献:

[1] 李来胜,祝万鹏,李中和.催化臭氧氧化——一种有前景的水处理高级氧化技术[J].给水排水,2001,27(6):26~29.

[2] Hoigne J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes [A]. The Handbook of Environmental Chemistry. V5 part C-Quality and Treatment of Drinking Water [C], Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1998.84~141.

[3] Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment [J]. Water Research, 1998,32(11):3208~3222.

[4] 隋铭皓,马军.臭氧/活性炭对硝基苯的去除效果研究[J].中国给水排水,2001,17(10):70~73.

[5] Matthias Sunder, Dietmar-christian H. Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor[J]. Water Research, 1997,31(1):33~40.

[6] Katsuki K, Shinji A. Destruction rate of volatile organochlorine compounds in water by ozonation with ultraviolet radiation[J]. Water Research, 1991,25(10):1199~1203.

[7] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation-influence of radical scavengers [J]. Water Research, 2000,34(15):3822~3828.

[8] Paillard H, Dore M, Bourbigot M M. Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment [A]. Proc of the 10th, Ozone World Congress[C], Mommaco: 1991.313~329.

[9] Hoigne 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.

[10] Hoigne J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions [J]. Water Research, 1976,10:377~386.

[11] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, Ormad P, Ovelleiro J L. TiO₂-catalysed ozonation of raw river water[J]. Water Research, 2000,34(5):1525~1532.

[12] Andreozzi R, Marotta R, Sanchirico R. Manganese-catalysed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000,75:59~65.

[13] AWWA. Research foundation and compagnie générale des eaux fundamental aspects. Ozone in water treatment: application and engineering [M]. Michigan, USA: Lewis Publishers, 1991.18~19.

[14] 马军,石枫华. O₃/H₂O₂ 氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J].环境科学,2002,23(5):67~71.