

Al₂O₃ 催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯

周云瑞, 祝万鹏*

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: Al₂O₃ 催化剂对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)溶液臭氧氧化过程的影响结果表明: Al₂O₃ 可以显著提高臭氧氧化的效果, 反应 120min 后, TOC 的去除率从单独臭氧氧化的 23.9% 提高到 55.1%。实验中还考察了制备条件对 Al₂O₃ 催化剂活性的影响并确定了反应的最佳工艺条件。在实验考察的范围内: 焙烧温度 600℃, Al₂O₃ 粒径为 0.5~1.0mm 时催化活性最高; 最佳反应工艺条件为: 催化剂投加量 20g/L, 混和气体流速 200mL/min, 反应温度 15℃。通过单独臭氧氧化, 单独臭氧氧化后再进行催化剂吸附, 催化臭氧氧化的对比实验证明了 Al₂O₃ 催化剂对体系 TOC 的去除主要是基于催化作用。

关键词: 催化氧化; 臭氧氧化; 邻苯二甲酸二甲酯; Al₂O₃

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0051-06

Catalytic Oxidation of Dimethyl Phthalate in Aqueous Solution by Aluminum Oxide

ZHOU Yun-rui, ZHU Wan-peng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With dimethyl phthalate as the model pollutant and alumina as catalyst, the degradation of TOC system was systemically investigated. Results show that Al₂O₃ can significantly increase the effect of ozonation, and TOC removal rate in 120 minutes can reach 55.1% while only 23.9% with alone ozone. Al₂O₃ activeness is upmost under the follow conditions: calcination temperature, 600℃; particle diameter, 0.5~1mm; catalyst dosage, 20g/L; gas flow rate, 200mL/min, react temperature, 15℃. The contrastive experiments of alone ozone, catalyst adsorption after ozonation and catalytic ozonation confirmed that catalytic reaction is the most important process to TOC removal in system with alumina as catalyst.

Key words: catalytic oxidation; ozonation; dimethyl phthalate; alumina

邻苯二甲酸酯类化合物(phthalate acid esters, PAEs)已经被确认是环境激素的一大类物质^[1], 它主要用作增塑剂, 此外还可用于农药、涂料、印染、化妆品和香料等的生产。最近研究发现在土壤、水体、大气、生物甚至人体等自然环境和人类环境中都有 PAEs 的存在^[2~4]。由于常规的饮用水处理工艺对 PAEs 的去除有限^[4], 所以迫切需要一种新的工艺以保证饮用水的安全。

非均相催化臭氧氧化技术是近年才发展起来的一种新型臭氧氧化方法, 它能在常温常压下氧化那些难以单独用臭氧氧化或降解的有机物。同其他的高级氧化技术如 O₃/H₂O₂、UV/O₃、UV/H₂O₂/O₃ 和 CWAO 等一样, 主要是利用反应过程中产生的大量强氧化性自由基(主要为·OH 自由基)来氧化降解水中的有机物, 从而达到水质净化的目的^[5]。非均相催化臭氧氧化技术由于固体催化剂易于与废水分离, 二次污染少, 便于连续操作, 因此具有广阔的应用前景^[6]。

目前国内外关于催化臭氧氧化技术的报道中涉及到的催化剂主要是过渡金属氧化物, 如 TiO₂、

MnO₂、Co₃O₄、RuO₂ 等^[7~10], 或者是负载在不同载体如 Al₂O₃、硅胶、CeO₂、活性炭等上的金属氧化物^[11, 12]。以往的研究一般以 Al₂O₃ 作为载体来考察负载不同活性组分时的催化活性, 而对于 Al₂O₃ 本身结构性质以及催化活性的报道较少, 笔者利用高纯 Al₂O₃ 作为催化剂, 催化臭氧氧化邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl Phthalate, DMP), 系统的考察了制备条件对 Al₂O₃ 催化剂活性的影响并确定了反应的最佳工艺条件, 为以后基于 Al₂O₃ 载体的催化臭氧氧化的催化剂的研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验装置

催化臭氧氧化降解 DMP 的装置如图 1 所示, 臭氧由 DHX-SS-03C 型臭氧发生器(哈尔滨久电化

收稿日期: 2005-02-23; 修订日期: 2005-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50238020)

作者简介: 周云瑞(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为催化臭氧氧化催化剂的开发和研制, E-mail: zyr02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人

学工程技术有限公司)产生,气源为氧气,经过硅胶柱除去水分后进入臭氧发生器,进气压力为 0.04MPa.产生的臭氧通过多孔砂芯布气板进入内径 50mm,高 1 200mm 的鼓泡式反应器,尾气由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液吸收.

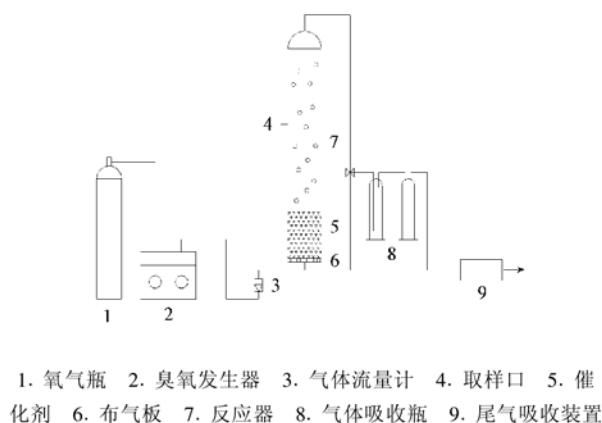


图 1 实验装置流程

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

1.2 试剂与材料

实验所用的溶液均用去离子水配制, DMP 为分析纯(北京化工厂), 初始浓度为 5mg/L, TOC 为 3.50mg/L, 反应器中溶液体积为 1L. 实验中的温度控制采用自制温控系统(由加热套, 温控仪, 热电偶组成), 温度控制精度范围在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

催化剂的原料选用高纯度已成型的 Al_2O_3 (江苏省姜堰市化工助剂厂), 催化剂成型温度为 600°C , 粒径为 2~3mm, 比表面积为 $165.8\text{m}^2/\text{g}$, 催化剂投加量为 20g. 催化剂使用之前用去离子水清洗, 在 120°C 下干燥, 进行不同改性.

1.3 分析方法

实验中气相臭氧浓度采用碘量法检测. DMP 浓度分析采用高效液相色谱 HPLC(Shimadzu, LC-10AD, 日本)和 UV 检测器(Shimadzu, SPD-10AV, 日本), 色谱柱为 Kromasil KR100-5C18($5\mu\text{m} \times 250 \times 4.6\text{mm}$ i.d.)(AKZONOBEL, USA), 色谱条件: 流动相为甲醇/(0.02mg/L KH_2PO_4 溶液) (V/V) = 50:50, 流速 1.0mL/min, 柱温 40°C , 检测波长 230nm. TOC 检测采用 TOC 仪(Shimadzu, TOC-Vwp, 日本), 水样先经过 $0.45\mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜抽滤, 测定其 NPOC(非挥发性有机碳), 由于反应体系中经过持续臭氧、氧气混和气体曝气, 所以体系的 NPOC 近似等于 TOC.

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 催化臭氧氧化降解邻苯二甲酸二甲酯的效果

图 2 和图 3 是以 Al_2O_3 作催化剂时的臭氧氧化效果与单独臭氧氧化效果的比较实验结果, 为了说明在反应过程中吸附对总去除效果的影响, 图中也给出了用氧气代替臭氧的实验结果.

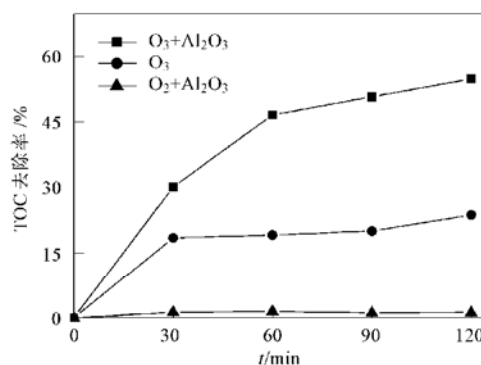


图 2 不同工艺的 TOC 去除效果

Fig. 2 TOC removal rate vs time of different experiments

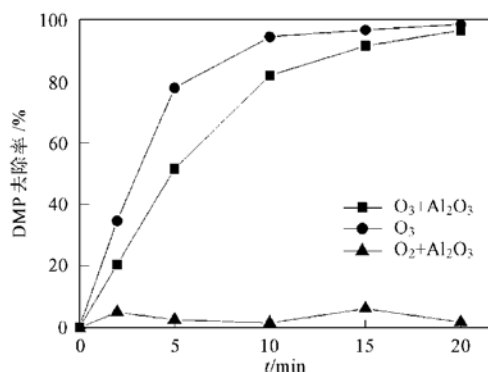


图 3 不同工艺的 DMP 去除效果

Fig. 3 Degradation rates of DMP vs time of different experiments

calcination temperature: 600°C , particle diameter: 2~3mm, catalyst dosage: 20g/L, ozone dosage: 116mg/h, $\text{TOC}_0 = 4.03\text{mg/L}$, gas flow rate: 400mL/min, temperature: 15°C

由图 2 和 3 可知, Al_2O_3 催化臭氧氧化与单独臭氧氧化对于 DMP 的去除效果接近, 在刚开始 20min 内降解效果反而不如单独臭氧氧化, 原因是催化剂的引入改变了系统的布气情况, 使得微小气泡在催化剂表面很快的合并形成大气泡, 使得臭氧由气相到水相的传质受到阻碍. 但是对于 TOC 的去

除效果而言,加入 Al_2O_3 催化臭氧氧化要大大好于单独臭氧氧化的效果,120min 时 TOC 的去除率可以由单独臭氧降解的 23.9% 提高到 55.1%。 $\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的实验结果表明: Al_2O_3 催化剂对 DMP 吸附作用很微弱。

2.2 Al_2O_3 制备条件对催化活性的影响

2.2.1 焙烧温度对 Al_2O_3 活性的影响

图 4 是不同焙烧温度对 Al_2O_3 催化活性影响的实验结果,由于催化剂成型的温度为 600°C ,所以焙烧温度从 600°C 开始考察。由图 4 的结果可以看出焙烧温度对催化剂的活性具有重要的影响, 600°C 催化剂活性最高(100min TOC 的去除率为 57.2%),在 $600^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内,随着温度升高催化剂的活性略有下降,但是变化很小,因为这一温度区间 Al_2O_3 晶体的晶形主要以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主^[13],并且催化剂的比表面积变化也不大,焙烧温度达到 1000°C 时 Al_2O_3 晶体晶形开始出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,并且比表面积也会随着焙烧温度的提高而降低,因此,催化剂活性随着温度升高降低很快(100min 时 TOC 的去除率下降到 48.0%),到 1150°C 时 Al_2O_3 晶体晶形主要以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主^[13],催化剂的比表面积减小,导致催化活性大幅度下降,100min 时 TOC 的去除率下降到 25.7%。以上的分析表明:在 Al_2O_3 催化臭氧矿化 DMP 的过程中, γ 晶相的 Al_2O_3 是主要的活性物种,催化剂的比表面积越大提供的活性位点越多,催化活性越高。

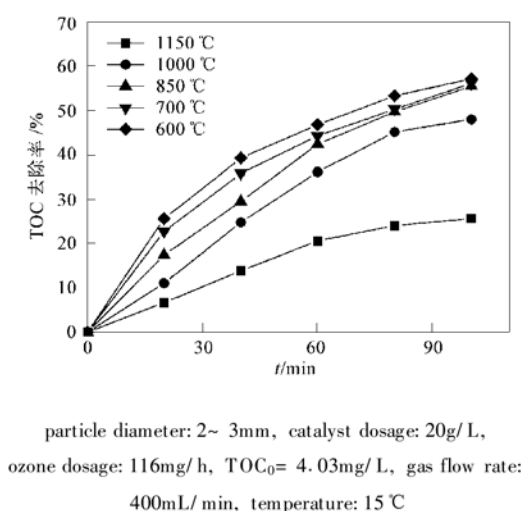


图 4 焙烧温度对 TOC 去除效率的影响

Fig. 4 Effect of calcination temperature on TOC removal rate

2.2.2 成型粒径对 Al_2O_3 活性的影响

图 5 是不同粒径对 Al_2O_3 催化剂活性的影响实验结果。

由图 5 可知催化剂的成型粒径越小催化剂的活性越好,原因是 Al_2O_3 催化臭氧矿化 DMP 过程主要涉及到 3 个方面的作用:单独臭氧氧化过程、 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应的高级氧化过程以及 Al_2O_3 本身的吸附。 Al_2O_3 催化剂成型粒径越小,外比表面积越大,越能促进基于 Al_2O_3 表面活性位点而产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,从而提高催化剂的效果。此外外比表面积越大, Al_2O_3 的吸附作用(主要是对部分降解中间产物的吸附)越强,提高了污染物在催化剂表面的浓度,促进了污染物的降解。

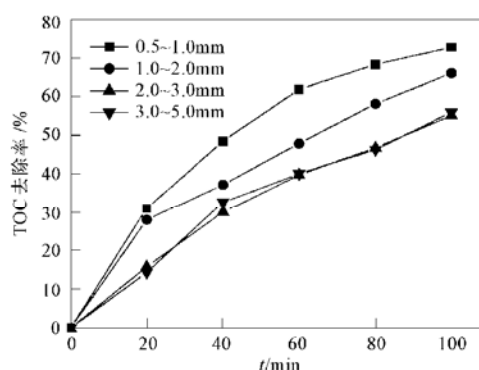


图 5 Al_2O_3 成型粒径对 TOC 去除效率的影响

Fig. 5 Effect of catalyst particle diameter on TOC removal rate

2.3 反应工艺条件的优化

2.3.1 Al_2O_3 投加量对 DMP 矿化效果的影响

图 6 是催化剂投加量对 DMP 矿化影响的实验结果。

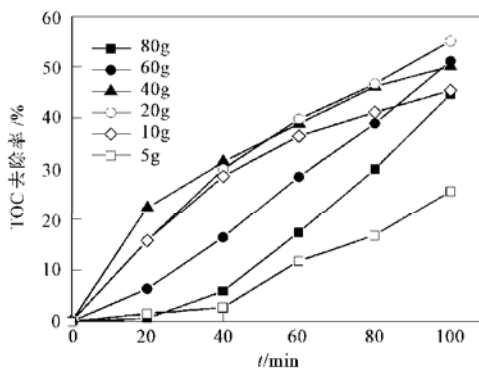


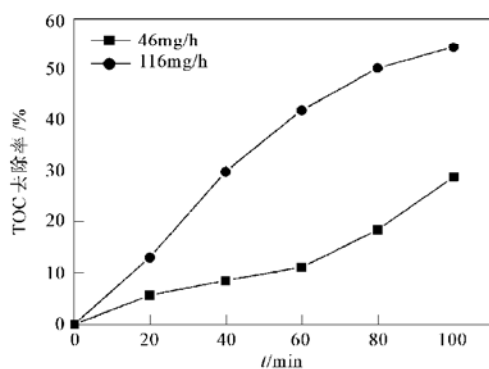
图 6 催化剂投加量对 TOC 去除效率的影响

Fig. 6 Effect of catalyst dosages on TOC removal rate

由图 6 可以看出: 在较低的投加量范围内(5~20g/L), 随着催化剂投加量的增加, DMP 矿化效果有所提高, 主要是因为催化剂投加量的增加使得催化剂的总活性位点增多, 更利于产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基等强氧化性的活性物种, 从而提高 TOC 的去除率效果. 但是随着催化剂投加量的增加使得反应的布气系统效果变差, 氧气臭氧混和气体经过催化剂以后快速合并成大气泡, 阻碍了臭氧由气相向水相中的传质, 降低了水中臭氧的浓度, 最终反而导致了 TOC 的去除率降低. 在本套反应体系中催化剂的最佳投加量为 20g/L.

2.3.2 臭氧投加量和 DMP 的初始浓度对 TOC 去除率的影响

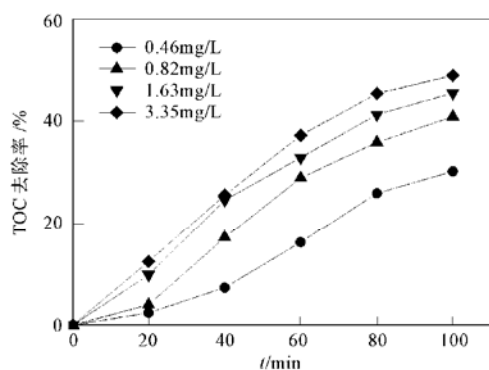
图 7 和图 8 分别为臭氧投加量和 DMP 的初始浓度对 DMP 矿化效果的影响.



calcination temperature: 600 °C, particle diameter: 2~ 3mm,
catalyst dosage: 20g/L, $\text{TOC}_0 = 4.5\text{mg/L}$, gas flow rate:
400mL/min, temperature: 15 °C

图 7 臭氧投加量对 TOC 去除效率的影响

Fig. 7 Effect of ozone dosage on TOC removal rate



calcination temperature: 600 °C, particle diameter: 2~ 3mm,
catalyst dosage: 20g/L, ozone dosage: 116mg/h, gas flow rate:
400mL/min, temperature: 15 °C

图 8 DMP 的初始浓度对 TOC 去除效率的影响

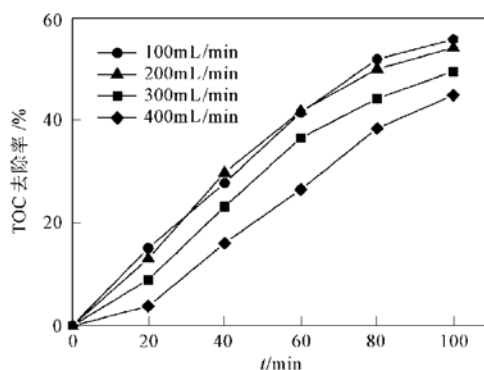
Fig. 8 Effect of DMP initial concentration on TOC removal rate

由图 7 和 8 的结果可以看出臭氧投加量的增加可以提高催化臭氧化的效果, 100min 时臭氧投加量 (O_3/TOC) 由 11.6mg/mg 提高到 29.3mg/mg, TOC 的去除率由 28.9% 提高到 54.2%. 反应体系初始 TOC 由 0.46mg/L 提高到 3.35mg/L 时, TOC 去除率由 30.2% 提高到 48.9%, 初始浓度的提高可以提高模型污染物与催化剂表面活性位点接触的机率, 促进了污染物的降解.

2.3.3 臭氧、氧气混合气体流速对 Al_2O_3 活性的影响

图 9 是气体流速对 DMP 矿化效果的影响.

由图 9 的结果可知: 混和气体的流速越小, TOC 的去除率越高. 原因是混和气体的流速小混和气体中臭氧的浓度提高, 并且通过反应体系的时间延长, 容易使气相中的臭氧向液相中传质, 使得臭氧的利用率提高, 增加了水中臭氧的浓度. 但是随着混和气体的流速的进一步下降, 使得反应体系的液相传质效率变差, 所以当混和气体的流量降到 200mL/min 时 TOC 去除效果的提高并不显著. 本套装置的最佳混和气体的流速为 200mL/min.



calcination temperature: 600 °C, particle diameter: 2~ 3mm, catalyst dosage: 20g/L, ozone dosage: 116mg/h, $\text{TOC}_0 = 3.15\text{mg/L}$, temperature: 15 °C

图 9 气体流速对 TOC 去除效率的影响

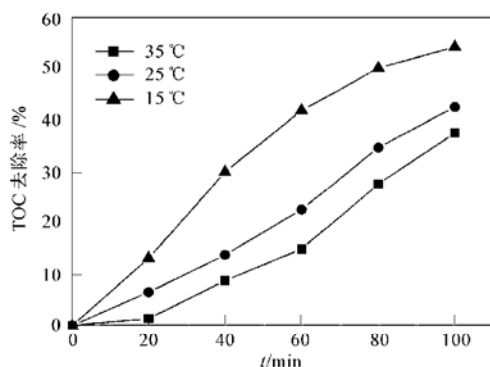
Fig. 9 Effect of gas flow rates on TOC removal rate

2.3.4 温度对 Al_2O_3 活性的影响

图 10 是温度对 Al_2O_3 活性的影响.

由图 10 可以看出, 随着温度的升高, TOC 去除率降低, 这种现象在以前的文献报道中很少, 从反应动力学的角度出发, 温度的升高应该更有利于反应速度的提高. 但是温度升高会降低水中臭氧的溶解度, 降低水中臭氧的平衡浓度, 使得反应速度降低. 在非均相催化臭氧化过程中, 催化剂的吸附性能是

影响催化剂活性的一个重要因素,通过催化剂的吸附可以提高催化剂表面模型污染物的浓度以及活性自由基团(如 $\cdot\text{OH}$ 自由基)的浓度,从而提高催化效果,而且催化剂的吸附也是模型污染物 TOC 去除的一个直接原因(见后面的机理分析).当温度升高时, Al_2O_3 的吸附性能有所降低,所以也会导致催化剂活性的降低.



calcination temperature: 600 °C, particle diameter: 2~3mm, catalyst dosage: 20g/L, ozone dosage: 116mg/h, $\text{TOC}_0 = 4.05\text{mg/L}$, gas flow rate: 400mL/min

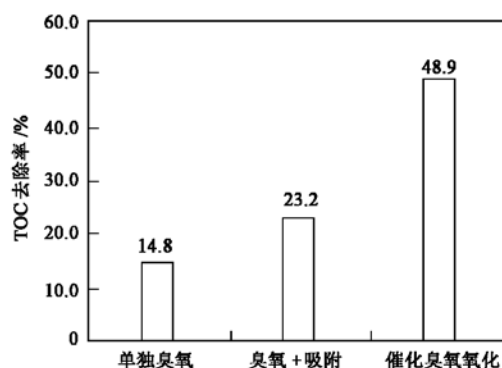
图 10 温度对 TOC 去除效率的影响

Fig. 10 Effect of temperature on TOC removal rate

3 机理分析

催化臭氧化矿化有机污染物主要涉及到 3 个方面的作用: 臭氧的单独氧化, 催化剂的吸附作用以及催化剂催化氧化作用. Ernst 等人^[14] 在研究 Al_2O_3 催化降解有机污染物过程中发现: 草酸、乙酸的去除主要是基于 Al_2O_3 的吸附作用, 而水杨酸、丁二酸的去除, 吸附和催化作用都是主要因素. 由前面的图 2 和图 3 可知, DMP 去除与 TOC 去除规律并不相同, 猜测可能存在着中间产物的吸附和催化降解作用. 为了考察 Al_2O_3 催化臭氧化矿化 DMP 的原因, 实验中比较了单独臭氧降解 60min, 单独臭氧降解 60min 并利用氮气吹脱 10min 赶出水中溶解的臭氧然后用 Al_2O_3 吸附 60min(主要考察由吸附作用对 TOC 去除的贡献), 以及催化臭氧化 60min 的降解效果, 如图 11 所示. 结合图 2 中 $\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的降解效果可知: Al_2O_3 对于 DMP 的吸附作用很小, 但对 DMP 降解中间产物具有一定的吸附作用. Al_2O_3 对于 DMP 体系 TOC 的去除率中, 单独臭氧降解对 TOC 去除贡献为 29.0%, 而由于 Al_2O_3 对 DMP 降解中间产物的吸附作用对 TOC 去除贡献为 18.4%, 催化作

用对 TOC 去除贡献为 52.6%.



calcination temperature: 600 °C, particle diameter: 2~3mm, catalyst dosage: 10g/L, ozone dosage: 116mg/h, $\text{TOC}_0 = 4.03\text{mg/L}$, gas flow rate: 300mL/min, temperature: 15 °C

图 11 不同工艺条件下 TOC 的去除效果

Fig. 11 TOC removal rate at different experiments after 60 min

4 结论

(1) Al_2O_3 本身是一种很有效的催化臭氧化催化剂, 相对单独臭氧体系对 DMP 溶液 TOC 去除效果有显著的提高. 其中焙烧温度 600~700 °C 时 Al_2O_3 催化活性最高, 催化剂成型粒径越小, 催化剂活性越高.

(2) Al_2O_3 催化臭氧化降解 DMP 的催化剂的最佳投加量为 20g/L, 最佳混和气体流速为 200 mL/min, 100min 时相对于单独臭氧 TOC 去除率提高了 41.5%.

(3) Al_2O_3 对于 DMP 体系 TOC 的去除率中, 单独臭氧降解对 TOC 去除贡献为 29.0%, 而由于 Al_2O_3 对 DMP 降解中间产物的吸附作用对 TOC 去除贡献为 18.4%, 催化作用对 TOC 去除贡献为 52.6%.

参考文献:

- [1] Van Wezel A p, Van Vlaardingen, Posthumus R, *et al.* Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties [J]. *Ecotoxico. and Environ. Safety*, 2000, **46**: 3205~ 3214.
- [2] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国城市污泥中邻苯二甲酸酯的研 [J]. *中国环境科学*, 2001, **21** (4): 362~ 366.
- [3] 张蕴晖, 陈秉衡, 郑力行, 等. 环境样品中邻苯二甲酸酯类物质的测定与分析 [J]. *环境与健康杂志*, 2003, **20** (5): 283~ 286.
- [4] 胡晓宇, 张克荣, 孙俊红, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, **13** (1): 9 ~ 14.

- [5] Legube B, Karpel N, *et al.* Catalytic Ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**: 61~ 72.
- [6] 李来胜, 祝万鹏, 李中和. 催化臭氧化——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.
- [7] Beltran F J, Rivas F J, Ramon M E, *et al.* A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**: 101~ 109.
- [8] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, *et al.* The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, **38**: 75~ 81.
- [9] Beltran F J, Rivas F J, Ramon M E, *et al.* Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**: 3218~ 3224.
- [10] Fu H X, Karpel N, Legube B, *et al.* Catalytic ozonation of chlorinated carboxylic acids with $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst in the aqueous system [J]. *New J. Chem.*, 2000, **26**: 1662~ 1666.
- [11] Ma J, Sui M H, *et al.* Removal of refractory organic micro pollutants from water by activated carbon-catalysed ozonation [A]. *Advances in Ozone Science and Engineering. 16th Ozone world congress* [C], Hong Kong, China: 2002 A, 176~ 184.
- [12] Tong S P, Leng W H, Zhang J Q, *et al.* Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2002, **24**: 117~ 122.
- [13] 景晓燕, 于学清, 张密林. 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备研究 [J]. *应用科技*, 2004, **31** (9): 56~ 58.
- [14] Ernst M, *et al.* Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**: 15~ 25.