

γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化水中嗅味物质 MIB 效能研究

陈忠林, 齐飞, 徐冰冰, 沈吉敏, 叶苗苗, 贲岳

(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, 研究了催化臭氧氧化去除水体中典型嗅味物质 2-甲基异茨醇(MIB)的效能及相关影响因素. 研究表明, γ - Al_2O_3 在蒸馏水和自来水本底中, 均表现出显著的催化活性. 在蒸馏水本底条件下, 催化氧化可提高 MIB 去除率 47 个百分点; 而在自来水本底条件下, 可提高 MIB 去除率 40 个百分点以上. 臭氧浓度、催化剂投加量和 MIB 的初始浓度对催化氧化过程具有明显的影响作用. 水的硬度对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 影响不大, 但水中无机阴离子对催化效果影响显著. 天然水体中的重碳酸盐/碳酸盐碱度可以抑制催化臭氧氧化过程中产生的羟基自由基, 对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 起到了抑制作用. 低浓度的腐殖酸能够促进催化氧化过程, 而高浓度时则有抑制作用. 通过 pH 值对催化氧化 MIB 的影响和叔丁醇对催化氧化的抑制作用, 间接地证明 γ - Al_2O_3 催化氧化 MIB 的作用机理是以羟基自由基为主的间接氧化过程.

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

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0322-07

γ - Al_2O_3 Catalyzed Ozonation for Removing Taste and Odor Substance 2-Methylisoborneol in Drinking Water

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

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

Abstract: γ -Alumina was used as a catalyst in ozonation, and efficiency and influencing factors in degradation of taste and odor substance 2-methylisoborneol (MIB) in drinking water were studied. The result shown that γ -alumina was activated in catalytic ozonation for degradation MIB not only in distilled water, but also in tap water. In distilled water condition, catalyzed ozonation could enhance 47% removal efficiency; in tap water condition, catalyzed ozonation could increase 40% removal efficiency. The concentration of ozone, γ -alumina, MIB can affect the degradation of MIB observably. γ -Alumina catalyzed ozonation for removing MIB did not depend on rigidity in water, but was affected by inorganic negative ions. By capturing the hydroxyl radicals produced by γ -alumina catalyzed ozone decomposition, the bicarbonate/carbonate in natural water can restrain the effect of γ -alumina catalyzed ozonation for degradation of MIB. Lower concentration of humic acid can promote the effect of oxidation of the MIB, but higher concentration of humic acid may reduce the efficiency. As pH values can affect the process of catalyzed ozonation and *tert*-butyl alcohol can inhibit the efficiency of catalyzed ozonation efficiency of MIB, the mechanism of γ -alumina enhanced ozone oxidation of MIB can be identified as that γ -alumina catalyzed ozone to decompose into hydroxyl radicals which further break up the molecule of MIB.

Key words: 2-methylisoborneol (MIB); γ -alumina; ozone; hydroxyl radicals

目前, 饮用水嗅味问题已成为全球性关注热点之一. 天然水体中, 致嗅物质主要有 2 种: 2-甲基异茨醇(2-methylisoborneol, MIB)和土臭素(*trans*-1, 10-dimethyl-*trans*-9-decalol, Geosmin), 它们均为放线菌和蓝绿藻的次生代谢产物^[1]. 当水体中嗅味物质浓度仅为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 便可引起较为浓重的土臭味. 常规饮用水处理工艺不能有效地去除天然水体中的 MIB 和 Geosmin, 因此需要采用深度处理工艺对其进行强化去除^[2,3].

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. 臭氧虽能氧化去除水中许多难降解有机物, 但不易将有机物彻底矿化, 容易产生一些毒性较高的副产物^[4]. 以臭氧为基础的催化臭氧氧化技术可以有效提

高臭氧对有机物的氧化效能. 有效组合包括 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 O_3/UV 、 O_3 /金属离子和 O_3 /金属氧化物. O_3 /金属氧化物在饮用水处理中具有较好的实用性, 已成为饮用水高级氧化技术的研究热点^[5-7]. 本实验以 γ - Al_2O_3 粉末为催化剂, 考察催化臭氧氧化技术对水体中痕量嗅味物质的去除情况, 研究催化臭氧氧化水中痕量 MIB 的效能、影响因素及作用机理.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

收稿日期: 2006-02-22; 修订日期: 2006-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(50008004); 哈尔滨工业大学特聘教授骨干梯队项目

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

催化剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备: 商品活性氧化铝经过研细、在一定温度下焙烧、冷却、研磨后, 过筛, 选取粒径在 $0.075 \sim 0.5 \text{ mm}$ 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)为本实验室合成^[8], 通过 GC/MS 分析纯度达到 95% 以上. 采用 MIB 甲醇标准溶液(美国 Sigma 公司产品, 浓度为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 稀释成 1、2、5、10、20、50 和 $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列浓度, 采用 GC/MS 测定, 绘制标准曲线, 鉴定实验室合成样品浓度. 准确称取 5.5 mg MIB, 溶于 1L 水中, 配制浓度为 $5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MIB 储备液, 实验中根据需要, 可配成不同初始浓度的 MIB 水溶液使用.

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数次.

实验中采用 1L 的平底烧瓶改制成的密闭反应器. 以氧气为气源的臭氧发生器(哈尔滨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, 迅速向反应器中加入所需质量的催化剂和 MIB 储备液, 进行氧化实验, 分别在 2、5、10 和 20 min 定时取样. 样品用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止氧化反应.

1.3 分析方法

采用靛蓝法测定水中溶解性臭氧浓度^[9].
MIB 用正己烷液液萃取后气相色谱仪(Agilent GC 4890D, HP-5MS $30 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$, FID)测定^[10].

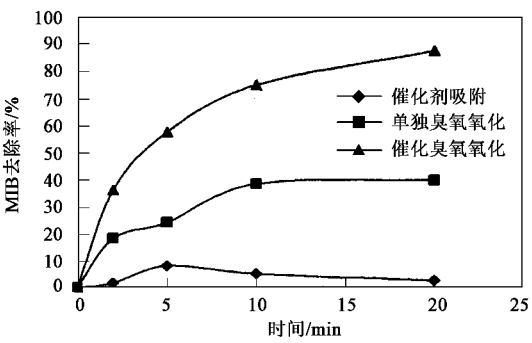
2 结果与讨论

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

首先以蒸馏水配水, 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, 结果见图 1.

从图 1 中可以看出, 单独臭氧氧化时, MIB 的去除率仅为 40%, 表明单独臭氧氧化对 MIB 的氧化能力有限. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 MIB 的吸附能力很弱, 在 20 min 内, 单独催化剂对 MIB 的吸附去除率仅为 2.5%. 当投加 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末催化臭氧氧化 MIB 时, MIB 去除率提高到 87%, 较单独臭氧氧化 MIB 提高了 47 个百分点.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 去除率远大于单独



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

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

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

臭氧氧化和催化剂对 MIB 吸附二者去除率之和. 向氧化反应体系中加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 催化效果是显而易见的.

为进一步考察 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对实际水体中嗅味物质 MIB 的催化臭氧氧化去除效果, 以自来水为本底配制含嗅味物质 MIB 的实验用水, 比较了单独臭氧氧化和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的去除效果, 如图 2 所示.

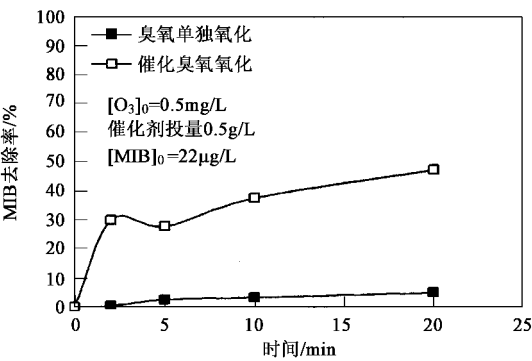


图 2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化自来水中 MIB 的效能

Fig.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzed ozonation of MIB in tap water

从图 2 中可以看出, 与蒸馏水本底时相比较, 单独臭氧氧化去除自来水中 MIB 的效果有明显降低, 氧化 20 min 时 MIB 去除率不到 10%. 这是由于自来水中无机离子、有机物成分复杂, DOC 浓度高. 而 MIB 初始浓度仅为 $22 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 较本底 DOC 浓度低很多, 因此溶液中 DOC 与 MIB 形成了同臭氧的竞争反应, 使 MIB 去除效果较蒸馏水本底时有大幅度下降. 加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后, MIB 去除效果比单独臭氧氧化有大幅度提高, 氧化 20 min 时 MIB 去除率达到 50%, 比单独臭氧氧化提高 40 个百分点以上.

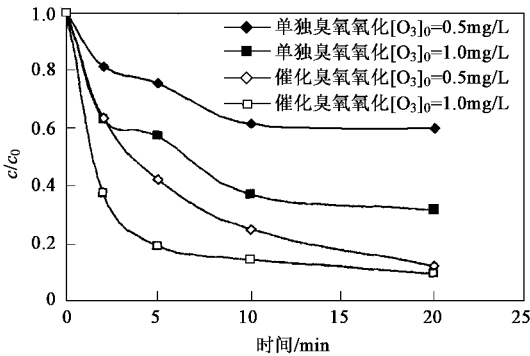
以上结果表明,无论是在蒸馏水本底条件下还是在自来水本底条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均能显著提高臭氧氧化去除水中嗅味物质 MIB 的效能,表现出较高的催化活性.

2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的影响因素

2.2.1 臭氧浓度的影响

比较研究了不同臭氧初始浓度条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的效能,结果见图 3.图 3 表明,在所实验的 2 种臭氧初始浓度条件下,臭氧初始浓度对催化臭氧氧化 MIB 的最终去除率影响较小,但对催化臭氧氧化去除 MIB 的速率影响较大,臭氧初始浓度较大者催化氧化 MIB 的速率较快.可见,加大臭氧初始浓度可以提高氧化速率,但对最终 MIB 浓度无较大影响.

由图 3 还可以看出,无论臭氧初始浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 还是 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 的氧化效果均好于单独臭氧氧化, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表现出明显的催化活性.



实验条件:同图 1(除 $[\text{O}_3]_0$ 外)

图 3 不同臭氧浓度对催化臭氧氧化 MIB 的影响

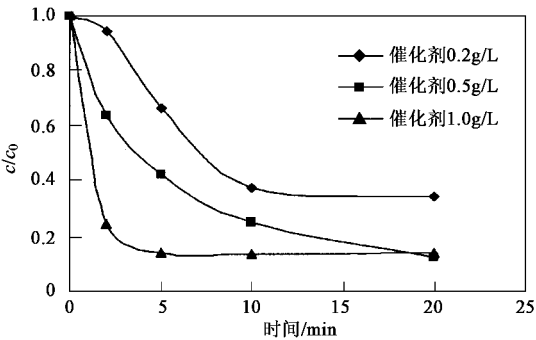
Fig.3 Effect of ozone dose on removal efficiency of MIB

2.2.2 催化剂投量的影响

考察了催化剂用量对臭氧氧化去除 MIB 效率的影响,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,在低催化剂投量范围内,催化剂投量对催化氧化 MIB 影响较为明显,当催化剂投量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氧化 20 min 后剩余 MIB 浓度为 $7.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而催化剂投量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氧化 20 min 后剩余 MIB 浓度仅为 $2.42\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 进一步提高催化剂投量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应 20 min 时 MIB 的去除率增长幅度变小,但反应前 5 min 的氧化速率大幅度提高.增加催化剂投量使臭氧氧化去除 MIB 的速率增大,主要是由于随着催化剂投量的增加,可利用的反

应活性位增多,增加了臭氧分子、MIB 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的接触几率,从而提高反应速率.



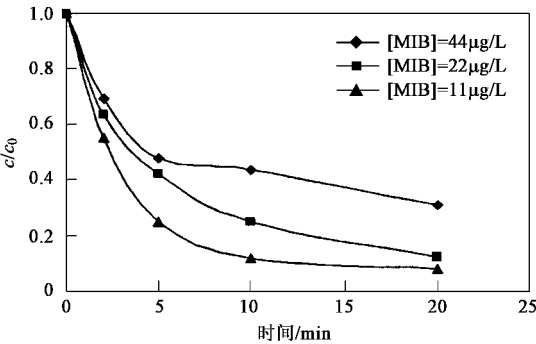
实验条件:同图 1(除催化剂外)

图 4 不同催化剂投量对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.4 Effect of catalyst dose on removal efficiency of MIB

2.2.3 MIB 初始浓度的影响

实验选取 $11\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $44\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 3 种 MIB 初始浓度,考察不同 MIB 初始浓度对催化氧化去除 MIB 效率的影响,结果见图 5.实验发现,初始浓度较低时,不同氧化时段的去除率均较高,随着 MIB 初始浓度的增加,催化氧化 MIB 的去除率有一定幅度下降.这一结果表明,当水中 MIB 初始浓度增加,可能出现氧化剂量不足的情况,MIB 的最终去除率降低;同时,氧化 MIB 过程中产生的中间产物也可能使催化氧化 MIB 的效能下降.



实验条件:同图 1(除 $[\text{MIB}]$ 外)

图 5 MIB 初始浓度对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.5 Effect of MIB initial concentration on removal efficiency of MIB

2.2.4 水中无机离子的影响

天然水体中含有多种无机离子,某些无机离子的含量通常在几十至几百个 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其浓度远远高于水体中嗅味物质的浓度(通常在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$),两者相差近 10^6 倍.金属氧化物具有特殊的表面性质,使其可以吸附、络合水中无机离子.非均相催化臭氧氧化

是发生在固液表面的复杂反应,与金属氧化物表面性质有关^[11].因此,考察 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化反应是否会受无机离子影响是十分必要的.实验用蒸馏水配水,在反应体系中分别加入天然水体中常见的无机离子(阳离子: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ;阴离子: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-})进行模拟试验.

(1) 阳离子 实验选用 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作为阳离子的代表,主要是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 是水体硬度的代表,考察水体硬度对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的影响.从表 1 可以看出,当水体中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度分别由 0 增加到 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,都没有对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 产生明显影响.因此,水体硬度对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的影响可以忽略.

表 1 水中阳离子对催化臭氧氧化 MIB 的影响¹⁾/%

Table 1 Effect of cations in water on removal efficiency of MIB/%

阳离子种类	离子浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	0	1	10
Mg^{2+}	84.8	88.6	86.3
Ca^{2+}	73.3	72.4	75.1

1)磷酸盐缓冲溶液浓度为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.6$, $[\text{O}_3]_0=0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, MIB 初始浓度为 $22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 Mg^{2+} 实验的氧化时间 20 min, Ca^{2+} 实验的氧化时间为 10 min

(2) 阴离子 实验选取了水体中常见的阴离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 PO_4^{3-} ,研究无机阴离子对催化氧化的影响.

硝酸根对催化氧化 MIB 的效果如图 6 所示,由于 γ - Al_2O_3 对硝酸根的吸附、络合能力较弱,因此硝酸根对氧化 MIB 的效果影响不大.

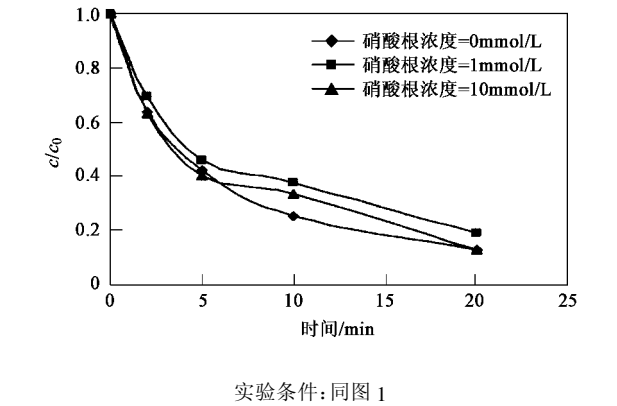


图 6 硝酸根对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.6 Effect of NO_3^- on removal efficiency of MIB

图 7 是氯离子对催化臭氧氧化 MIB 的影响.氯离子对催化氧化降解 MIB 有一定的影响,主要表现在氯离子对降解速率的影响,随着氯离子浓度增大,

MIB 的降解速率逐渐降低. MIB 的最终降解效果受氯离子浓度的影响较小.产生这种现象可能是与氯离子本身具有还原性及其在 γ - Al_2O_3 表面行为有关.氯离子具有还原性,与溶液中的臭氧及其分解产生的具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 反应,消耗了部分氧化剂.氯离子与 MIB 竞争参与氧化还原反应,最终导致催化臭氧氧化 MIB 的降解速率受到了影响.

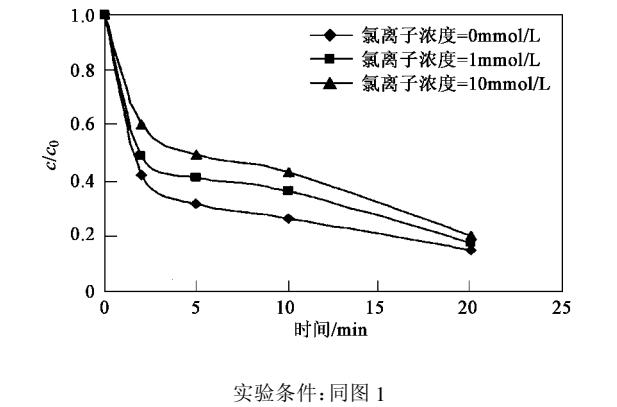


图 7 氯离子对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.7 Effect of Cl^- on removal efficiency of MIB

硫酸根对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的影响如图 8 所示.硫酸根对 MIB 降解有明显的抑制作用.但实验考察的 2 种硫酸根浓度对降解 MIB 的影响效果是相同的.硫酸根具有一定的表面络合能力,可能同 γ - Al_2O_3 进行一定程度的络合,占据了 γ - Al_2O_3 表面的活性位,使催化剂活性下降.

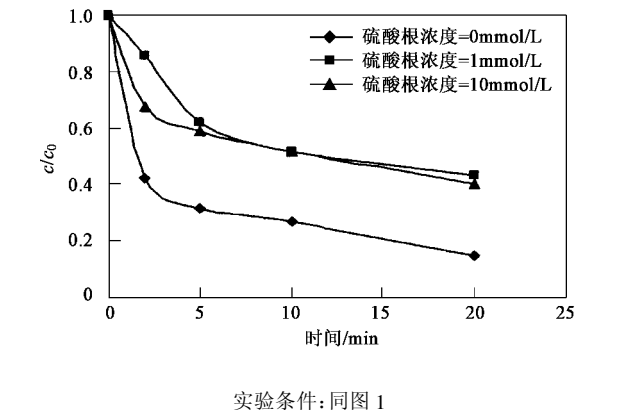


图 8 硫酸根对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.8 Effect of SO_4^{2-} on removal efficiency of MIB

图 9 表示了磷酸根对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的影响,随着溶液中磷酸根浓度的增加, MIB 去除率呈现梯度变化,降解效果大幅度降低.磷酸根是 1 种自由基的捕获剂,与自由基快速作用,形成不具氧化能力的物质,减慢了自由基氧化 MIB 的反应速

率.同时,磷酸根具有很强的络合能力,容易被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附.由于大量的磷酸根被 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附在其表面,覆盖了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的活性位,占据了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性中心^[12].因此,磷酸根对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化MIB有很显著的影响.

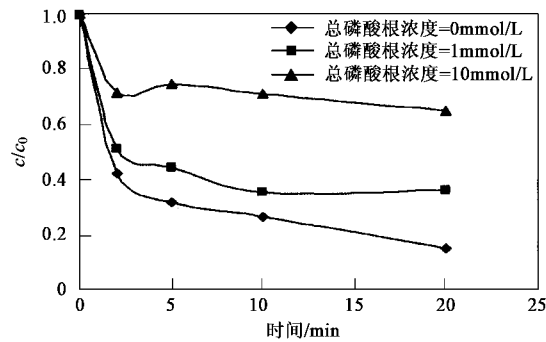


图 9 磷酸根对催化臭氧氧化 MIB 的影响

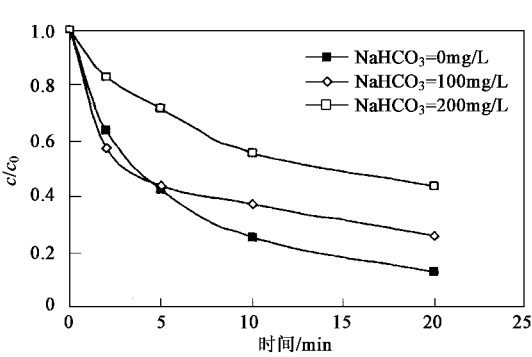
Fig.9 Effect of phosphate on removal efficiency of MIB

2.2.5 重碳酸盐/碳酸盐碱度的影响

O_3 /金属氧化物反应中产生的羟基自由基可以氧化水中存在的高稳定性有机物.但是天然水体中存在着大量的无机离子、有机物,这些物质可以与羟基自由基反应,产生终止臭氧分解的自由基.这样就抑制了羟基自由基对水体中高稳定性有机物的氧化作用.天然水体中存在的重碳酸根、碳酸根和乙酸根均可以捕获羟基自由基,进而阻碍臭氧分解产生羟基自由基的链式反应^[13].

HCO_3^- 是天然水体中含量最高的阴离子, HCO_3^- 与羟基自由基有较高的反应活性(HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数^[14]为 $7.9 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.实验中选取 HCO_3^- 模拟天然水体中无机离子,考察 HCO_3^- 对催化臭氧氧化的影响,结果如图 10 所示.

水中 HCO_3^- 碱度对催化臭氧氧化有较大影响(图 10).高浓度 HCO_3^- 碱度对催化臭氧氧化抑制作用明显.这主要是因为 HCO_3^- 抑制了催化臭氧氧化所产生的羟基自由基,使臭氧产生羟基自由基链式反应终止^[13],进而终止了羟基自由基氧化 MIB 的过程.而且这种抑制作用随着 HCO_3^- 浓度增大而表现得更加显著.低浓度 HCO_3^- 碱度对 MIB 降解有微弱的抑制作用,与水中无碱度存在时相比,去除率仅降低 7%.天然水体中 HCO_3^- 碱度通常在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化天然水体中 MIB 时,受 HCO_3^- 碱度影响不会很大,因而是具有可行性的.



实验条件: 同图 1

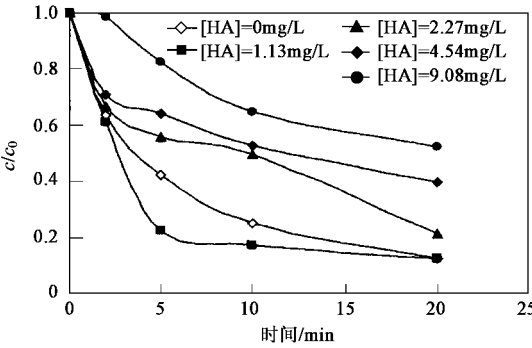
图 10 重碳酸根对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig.10 Effect of HCO_3^- on removal efficiency of MIB

2.2.6 腐殖酸的影响

腐殖酸(humic acid, HA)是天然水体中含量较高的成分,是自由基的引发剂、促进剂,又是其抑制剂^[15].因而研究 HA 对催化臭氧氧化 MIB 的影响是非常重要的.

从图 11 中可以看出,当 HA 浓度为 $1.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,最终氧化去除率与无 HA 存在时相当,但是 MIB 的氧化速度明显提高.由此可见,低浓度的 HA 对催化氧化 MIB 有促进作用.这是由于 HA 分子结构复杂,其表面的一些基团可能激发 O_3 的分解而产生羟基自由基,从而增大了 MIB 的氧化速率.当 HA 浓度达到 $2.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,随着 HA 浓度进一步增大,HA 对催化臭氧氧化 MIB 起到了抑制作用,MIB 的氧化去除率出现了降低的趋势.腐殖酸表面有大量的酚羟基,为活性很强的基团,因此腐殖酸较 MIB 更容易与臭氧分子及羟基自由基进行氧化反应.当溶液中腐殖酸的浓度较高时,HA 会与 MIB 产生竞争反应,导致 MIB 的去除率有较为明显的降低.



实验条件: 同图 1

图 11 腐殖酸对催化臭氧氧化 MIB 的影响

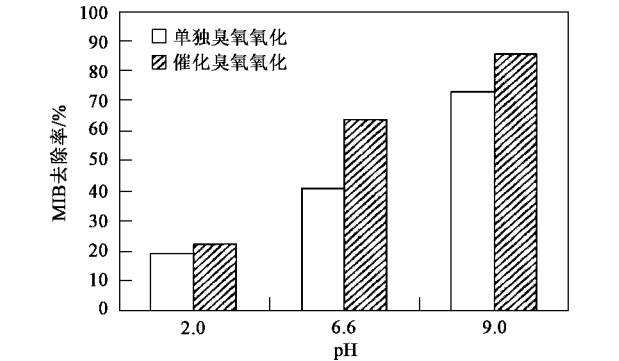
Fig.11 Effect of humic acids on removal efficiency of MIB

2.3 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 机理初探

2.3.1 pH 对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的影响

O_3 对有机物的氧化有 2 种途径^[11]: 1 种是臭氧分子直接与有机物反应, 反应速度较慢(与有机物反应速率常数在 $10^2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 数量级以下)且有选择性, 主要发生在低 pH 值条件下; 另 1 种是间接反应, 即臭氧通过分解成羟基自由基与有机物反应, 通常发生在高 pH 值条件下. OH^- 离子能促进水中 O_3 分解, 产生氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$ (与有机物反应速率常数在 $10^6 \sim 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 数量级)氧化水中有机物, $\cdot\text{OH}$ 的反应无选择性且反应速度非常快.

考察了在不同 pH 值条件下, 臭氧单独氧化 MIB 和 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的效能, 实验结果见图 12. 由图 12 可知, pH 值对臭氧氧化 MIB 和 γ - Al_2O_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, 单独臭氧氧化去除率有较明显提高, MIB 去除率达 40.7%; 当 pH = 9.0, 即碱性条件下, 臭氧氧化 MIB 能力较强, MIB 有 72.9% 的去除率.



实验条件: 同图 1 (除 pH 外)

图 12 pH 对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig. 12 Effect of pH value on removal efficiency of MIB

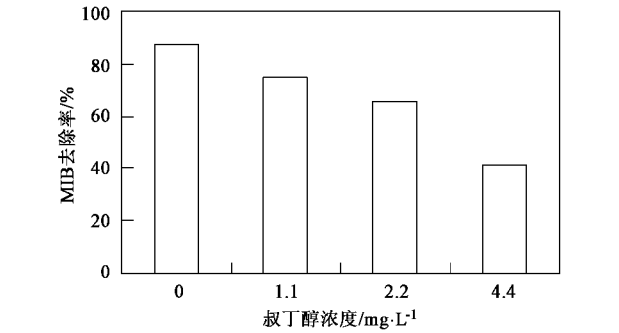
上述实验数据表明, OH^- 离子可以加速水中溶解的 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 从而提高氧化去除 MIB 的效率. OH^- 离子浓度越大, 臭氧分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 越多, MIB 的去除率越高.

同时可以看到, pH 值对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的效能也有较为明显的影响, 在相同 pH 值条件下, 催化臭氧氧化较单独臭氧氧化去除 MIB 的效率更高, 尤其是在中性附近, 催化氧化与单独臭氧氧化对 MIB 的去除率差异更大.

2.3.2 自由基抑制剂对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB

的影响

以上实验结果表明, γ - Al_2O_3 对臭氧氧化去除 MIB 具有很好的催化效果, 推测是 γ - Al_2O_3 起到了促进臭氧分解为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的作用. 叔丁醇与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的反应速率常数为 $k = 5 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[12], 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, 叔丁醇是 1 种常用的自由基抑止剂. 为了验证 γ - Al_2O_3 催化氧化 MIB 过程中遵循羟基自由基机理, 研究中考察了羟基自由基抑制剂叔丁醇(*tert*-butanol)对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的影响, 结果如图 13 所示.



实验条件: 同图 1

图 13 叔丁醇对催化臭氧氧化 MIB 的影响

Fig. 13 Effect of *t*-BuOH on removal efficiency of MIB

由图 13 可见, 随着叔丁醇浓度的增大, γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的效果逐渐变差, 叔丁醇对 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 有明显的抑制作用. 可以认为, 加入叔丁醇抑制了水体中羟基自由基氧化 MIB 的反应, 使 MIB 去除率下降, 间接证明了 γ - Al_2O_3 催化臭氧氧化 MIB 的氧化过程为: γ - Al_2O_3 催化臭氧分解产生羟基自由基, 羟基自由基进而氧化 MIB 使其分解.

3 结论

(1) γ - Al_2O_3 对臭氧氧化 MIB 有明显的催化作用. 臭氧浓度、催化剂投加量以及 MIB 的初始浓度对催化氧化过程具有明显影响. 水中硬度(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})对催化氧化 MIB 效果影响微弱. 水中无机阴离子根据其金属氧化物表面络合、吸附作用的强弱, 以及与臭氧发生氧化还原反应的能力, 对 MIB 的降解效果有不同程度的影响. 其中, 硫酸根和磷酸根对催化氧化 MIB 的抑制作用明显. 重碳酸盐/碳酸盐碱度, 作为自由基的捕获剂, 对催化氧化 MIB 起到了抑制作用. 腐殖酸对 γ - Al_2O_3 催化氧化 MIB 有

重要影响,腐殖酸浓度较低($\text{HA} = 1.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,可以促进催化氧化过程,当腐殖酸浓度增高,则表现出一定的抑制作用.

(2)pH 值升高对催化过程有促进作用,以及叔丁醇对催化臭氧氧化 MIB 有明显抑制作用,证明了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化 MIB 机理为: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧分解,促进了羟基自由基的产生,羟基自由基对 MIB 进行氧化分解. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化技术不但可以有效地去除以蒸馏水为本底的水中 MIB,而且对以自来水为本底的水中 MIB 也表现出很高的去除效率.

参考文献:

- [1] Suffet I H, Khiari D, Bruchet A. Drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **40**(6): 1 ~ 13.
- [2] Lalezary S, Pirbazari M, McGuire M J. Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds[J]. *Journal American Water Works Association*, 1986, **78**(3): 62 ~ 69.
- [3] Lionel H, Gayle N, Jean P C. Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin[J]. *Water Research*, 2002, **36**(3): 511 ~ 518.
- [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] Cooper C, Burch R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation[J]. *Water Research*, 1999, **33**(18): 3695 ~ 3700.
- [6] Andreozzi R A, Insola V, Caprio R, *et al.* The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese[J]. *Water Research*, 1998, **32**(5): 1492 ~ 1496.
- [7] Gracia R S, Cortes J, Sarasa P, *et al.* TiO_2 -catalysed ozonation of Raw Ebro river water[J]. *Water Research*, 2000, **34**(5): 1525 ~ 1532.
- [8] Wood N F, Snoevink V L. 2-Methylisoborneol, improved synthesis and a quantitative gas chromatographic method for trace concentration producing odor in water[J]. *Journal of Chromatogram*, 1977, **132**(3): 405 ~ 420.
- [9] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449 ~ 456.
- [10] 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.
- [11] Kasprzyk H B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**(4): 639 ~ 669.
- [12] Yunzheng P, Mathisa E, Jean C S. Effect of phosphate buffer upon $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}(\text{II})$ catalyzed ozonation of oxalic acid solution [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2003, **25**(5): 393 ~ 397.
- [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]. *Environmental Science and Technology*, 1985, **19**(12): 1206 ~ 1213.
- [14] AWWA Research Foundation and Compagie Generale des Eaux Foundmental Aspects. Ozone in water treatment: application and engineering[M]. Michigan, USA: Lewis Publisher, 1991. 18 ~ 19.
- [15] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 252 ~ 253.
- [16] Von G U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Research*, 2004, **37**(7): 1443 ~ 1467.
- [17] Young K, Wei J S, Yung S S. Decomposition Kinetics of Ozone in Aqueous Solution[J]. *Industry Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**(10): 3369 ~ 3374.