

# 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究

赵雷, 马军\*, 孙志忠, 刘正乾, 杨忆新, 路炜

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 实验考察了  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和叔丁醇等羟基自由基抑制剂存在条件下, 单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对水中硝基苯降解效果的影响规律, 初步推测了反应机理. 结果表明, 2 种工艺对硝基苯的去除率都随着  $\text{HCO}_3^-$  浓度的增加 ( $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 先增高再降低, 在浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时去除率达到最大值; 单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率随着  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度的增加 ( $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 分别降低了 16.57% 和 27.52%, 随着  $\text{HPO}_4^{2-}$  浓度的增加 ( $0 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 分别降低了 13.61% 和 17.52%, 随着  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度的增加 ( $0 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 分别降低了 6.61% 和 12.52%, 随着叔丁醇浓度的增加 ( $0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 硝基苯去除率降低了 30.06% 和 46.09%. 证明单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解遵循  $\cdot\text{OH}$  氧化机理, 叔丁醇更适合作为自由基抑制剂用来推断单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化降解硝基苯的反应机理. 单独臭氧氧化对硝基苯的去除率随着 pH 值的升高 ( $3.02 \sim 10.96$ ) 而增大, 臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率在  $\text{pH} = 9.23$  时达到最大值.

**关键词:** 蜂窝陶瓷; 催化臭氧化; 降解; 硝基苯; 机理; 羟基自由基; 抑制剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0335-07

## Study on Mechanism of Ceramic Honeycomb-Catalytic Ozonation for the Decomposition of Trace Nitrobenzene in Aqueous Solution

ZHAO Lei, MA Jun, SUN Zhi-zhong, LIU Zheng-qian, YANG Yi-xin, LU Wei

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

**Abstract:** The experiment investigated effects of the presence of hydroxyl radical inhibitor on degradation efficiency of trace nitrobenzene in aqueous solution in the processes of ozonation alone and ceramic honeycomb-catalyzed ozonation, including  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and *tert*-butanol, and studied preliminarily on their mechanism. The results indicated that degradation rate of the two processes both increased firstly and decreased subsequently with the increase of the concentration of  $\text{HCO}_3^-$  ( $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), and reached the climax at the concentration of bicarbonate ion  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  under the same experimental condition. The degradation rates of ozonation alone and ozonation/ceramic honeycomb both declined by 16.57% and 27.52% with the increase of the concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), respectively, and decreased by 13.61% and 17.52% with the addition of the concentration of  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $0 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), and reduced by 6.61% and 12.52% with the enhancement of the concentration of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $0 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), and dropped by 30.06% and 46.09% with the increasing of the concentration of *tert*-butanol ( $0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). The experimental results indicated that decomposition of nitrobenzene in both processes all followed the mechanism of oxidization by OH free radical, and *tert*-butanol is a more suitable indicator for the radical type reaction. The removal rate of ozonation alone rose with the increase of the concentration of pH ( $3.02 \sim 10.96$ ), but that of ozonation/ceramic honeycomb process reached the maximum at  $\text{pH} = 9.23$ .

**Key words:** ceramic honeycomb; catalytic ozonation; decomposition; nitrobenzene; mechanism; hydroxyl radical; inhibitor

硝基苯是一种严重污染环境和危害人体健康的剧毒化学品, 为美国环保局重点控制的 129 种污染物之一, 属于我国确定的 58 种优先控制的有毒化学品之一<sup>[1-4]</sup>, 同时它又是重要的化工原料, 被广泛应用于医药、染料、农药、国防等工业, 其生物可降解性差, 治理较为困难<sup>[5]</sup>.

高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 主要是利用高活性的自由基在特殊环境条件下氧化降解水中的有机物, 在短时间内实现对有机物的完全矿化, 而且不受废水的种类、成分、浓度的限制, 以其适应范围广, 处理效率高, 操作简便, 易于实现自动化等优点而被广泛应用于水处理工艺中,

尤其是对生物有较大毒性或难生化降解芳香化合物的治理<sup>[6-7]</sup>. 近年来, 均相催化臭氧化<sup>[8-10]</sup> 和非均相催化臭氧化<sup>[11-15]</sup> 技术引起了人们的普遍关注, 涉及臭氧的高级氧化技术对水中有机物降解机理的研究也越来越多<sup>[16-18]</sup>.

本实验考察了碳酸盐、磷酸盐和叔丁醇等自由基抑制剂对蜂窝陶瓷多相催化臭氧化去除水中痕量硝基苯的影响, 初步推测了反应机理.

收稿日期: 2006-01-22; 修订日期: 2006-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50378028)

作者简介: 赵雷 (1976 ~ ), 男, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水高级处理技术.

\* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 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试剂(北京化工厂),纯度 99.80%,采用 GC-14C 气相色谱仪(日本岛津制作所)测定硝基苯的含量.制取臭氧的原料为纯氧(99.99%,哈尔滨卿华气体有限公司),由 XFZ-5 型臭氧发生器(清华同方)产生.蜂窝陶瓷外型为圆柱体,直径为 50 mm,长为 50 mm,孔密度为 62 孔/cm<sup>2</sup>,壁厚 0.4 mm,在使用前蜂窝陶瓷用蒸馏水冲洗,然后在 80℃烘干备用.

实验中使用的无水碳酸钠(天津市塘沽新华化工厂)、碳酸氢钠(北京化工厂)、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(广东汕头新宁化工厂)和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O(天津市化学试剂三厂),以及调节 pH 值用的氢氧化钠(哈尔滨市新春化工厂)和高氯酸(天津市东方化学厂)均为分析纯.

实验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,然后再用蒸馏水依次洗涤.非容量玻璃仪器在经上述处理后再在 400℃下高温处理过夜.

### 1.2 实验方法

实验工艺流程如图 1 所示.

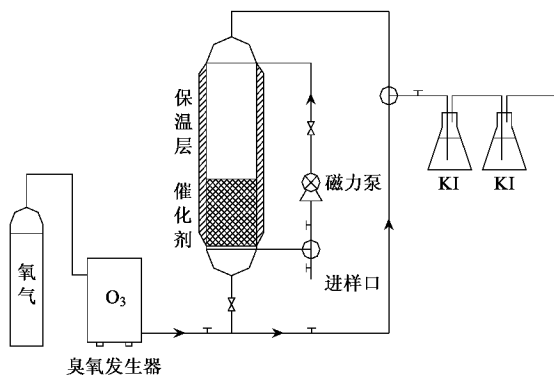


图 1 臭氧催化氧化实验工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

接触反应器由不锈钢制成,直径 50 mm,高 1 850 mm,有效容积 3 L.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.进行催化臭氧化实验时,拆下反应器下部,装入蜂窝陶瓷催化剂.用 SHB-95 型磁力驱动泵(郑州杜甫仪器厂)将已配好的初始浓度为 50 μg·L<sup>-1</sup>的硝基苯原水 3 L 通入反应器中,实验采用一次性投加臭氧工艺,臭氧经过反应器底部的多孔钛板形成细小气泡与催

化剂及溶液接触,从而发生气、液、固三相反应,臭氧投加量约为 1.0 mg·L<sup>-1</sup>,臭氧尾气由 KI 溶液(郑州市化工试剂三厂)进行吸收.每组实验反应时间 10 min,取样前在样品瓶中滴入浓度为 0.025 mol·L<sup>-1</sup>的硫代硫酸钠溶液(天津市东丽区天大化学试剂厂)终止臭氧与硝基苯的反应.实验使用 DC-3005 型低温恒温槽(宁波市海曙天恒仪器厂)控制反应温度为 20℃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对硝基苯去除效果的影响

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 是在天然水体中普遍存在的离子,是天然水体中最重要的自由基抑制剂<sup>[19]</sup>.自由基抑制剂(Inhibitor)是指水中能够与自由基以很快速度发生反应消耗自由基,但又不能重新生成自由基链反应中促使自由基生成的中间物质,从而中断了整个自由基链式反应的有机物和无机物<sup>[20]</sup>.所以考察 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对特定有机物氧化效果的影响也可以间接判定反应是否遵循自由基反应机理.本实验与以往的研究<sup>[21]</sup>不同,没有使用缓冲溶液,以降低影响因素,使其更接近实际水体,充分展现碳酸盐的作用效果.

实验考察了 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对硝基苯去除效果的影响,结果如图 2 和图 3 所示.

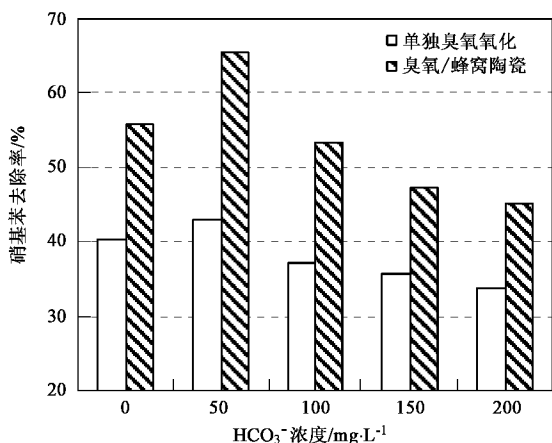


图 2 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对硝基苯去除效果的影响

Fig.2 Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> on degradation efficiency of nitrobenzene

由图 2 可见,当 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度从 0 增加到 200 mg·L<sup>-1</sup>时,单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率都先增高再降低,在浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>时去除率达到最大值,单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率在浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>时比无 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

存在时分别降低了 6.61% 和 10.52%, 即总趋势在降低, 实验结果同时说明  $\text{HCO}_3^-$  浓度对 2 种工艺的影响较为复杂。

如图 3 所示, 当  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度从 0 增加到  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率分别降低了 16.57% 和 27.52%, 且  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度越高硝基苯的去除率降低的幅度就越大。

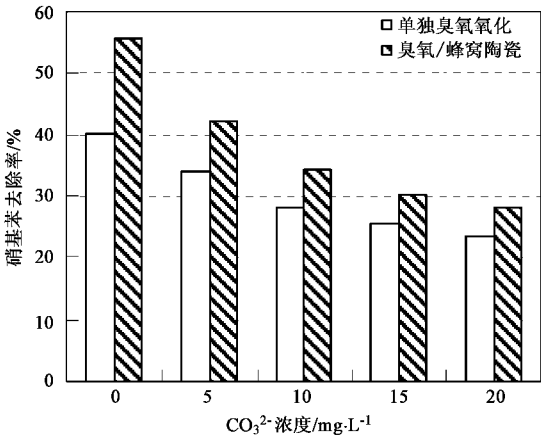
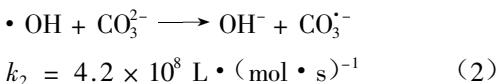
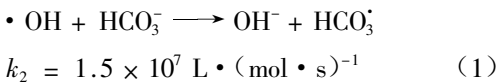


图 3  $\text{CO}_3^{2-}$  对硝基苯去除效果的影响

Fig.3 Effect of  $\text{CO}_3^{2-}$  on degradation efficiency of nitrobenzene

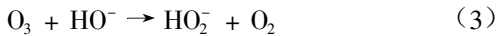
在天然水体中, 重碳酸盐以及碳酸盐是水中主要存在的无机盐, 在地表水以及地下水中的浓度一般为  $50 \sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其对高级氧化技术的特殊作用在实际水处理中具有极其重要的意义. 因此, 人们在这方面作了比较多的研究工作, 所得结果也不尽相同. Acero 等<sup>[22]</sup>发现在  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  过程中,  $\text{HCO}_3^-$  离子的存在促进了臭氧分解, 加速了有机物的降解. Paillard 等<sup>[23]</sup>指出用低比表面积的负载型  $\text{TiO}_2$  催化臭氧化去除草酸时, 降解效果不受重碳酸盐碱度增加的影响. Logeman 等<sup>[24]</sup>研究了具有良好吸附性能的材料作催化剂的固定床催化臭氧化过程, 发现重碳酸盐浓度对催化过程的影响很小. Ma 等<sup>[25]</sup>报道了  $\text{HCO}_3^-$  浓度较高时对  $\text{Mn}(\text{II})$  催化臭氧化效率影响也很有限. 一些研究发现  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  可以捕获羟基自由基, 反应方程式和速率常数如下<sup>[26~30]</sup>:



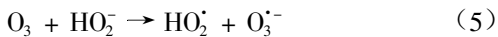
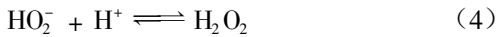
所以, 重碳酸根和碳酸根一直以来都被认为是典型的自由基抑制剂, 而上述现象恰恰与这一经典

结论相背离, 也有研究表明  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的确降低了臭氧化去除水体中有机物的效果<sup>[16,31,32]</sup>, 这与本研究总降解率的发展趋势一致, 硝基苯与羟基自由基的反应速率常数为  $2.2 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ <sup>[33]</sup>, 即  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  捕获羟基自由基, 与硝基苯竞争反应, 从而抑制了其降解, 导致去除率降低。

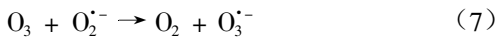
但图 2 中单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时存在最大值, 即低浓度的  $\text{HCO}_3^-$  可以促进氧化反应, 较高浓度时则抑制反应. 这是因为水体中的臭氧化反应是一个复杂的体系, 会发生一系列的自由基链反应<sup>[34]</sup>:



$$k_2 = 70 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$



$$k_2 = 10^{-4.8} \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$



$$k_2 = 1.6 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$

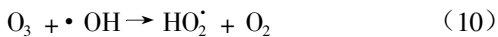


$$k_+ = 5.0 \times 10^{10} \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$

$$k_- = 3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$



$$k_2 = 1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$



此时, 溶液中如果有  $\text{HCO}_3^-$  出现, 且浓度恰能满足某一特定化学计量比, 则有可能按照反应方程式(1)生成  $\text{HCO}_3^\bullet$ , 而  $\text{HCO}_3^\bullet$  又可以与方程式(4)中产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应生成超氧自由基( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ),  $\text{O}_2^{\bullet-}$  又按照方程式(6)到(9)反应生成  $\bullet\text{OH}$ , 实现自由基链增殖反应<sup>[30]</sup>, 从而增强硝基苯的去除效果. 实验中  $\text{HCO}_3^-$  浓度在  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下时是自由基反应的促进剂(Promoter), 而大于  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时是自由基抑制剂. 另一方面,  $\text{HCO}_3^-$  捕获  $\bullet\text{OH}$  后通过电子转移生成的  $\text{HCO}_3^\bullet$  可能对芳香族碳水化合物也有一定的氧化能力<sup>[33]</sup>, 也可以在一定程度上加速硝基苯的降解. 此外,  $\text{HCO}_3^-$  在体系中通过方程式(1)或者水解反应都可以生成  $\text{OH}^-$ , 它的存在增大了水体的 pH 值, 促进了臭氧的分解, 从某种意义上也可以提高硝基苯的去除率。

综上所述,碳酸盐由于具有促进剂和抑制剂的双重特性而不适合示踪该实验体系中羟基自由基的有无.前期实验<sup>[21]</sup>中也考察过磷酸盐缓冲溶液中  $\text{HCO}_3^-$  对硝基苯降解效率的影响,结论是单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率都随着  $\text{HCO}_3^-$  浓度的持续升高而一直降低,与本文的结论有所差异,所以应该进一步了解  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对体系的影响.

## 2.2 $\text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 对硝基苯去除效果的影响

实验检测了不同  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度下单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯去除效果的变化情况,结果如图 4 和图 5 所示.

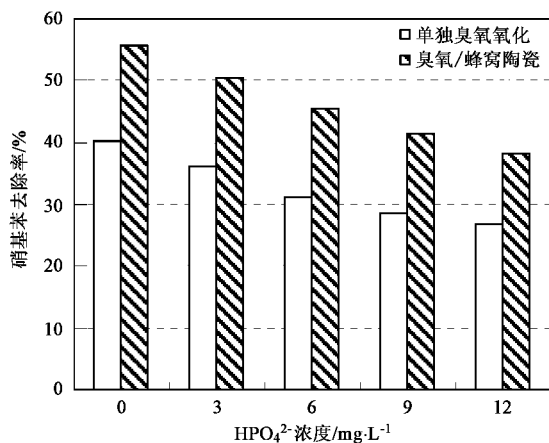


图 4  $\text{HPO}_4^{2-}$  对硝基苯去除效果的影响

Fig.4 Effect of  $\text{HPO}_4^{2-}$  on degradation efficiency of nitrobenzene

由图 4 可见,在  $\text{HPO}_4^{2-}$  浓度由 0 升高到  $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下,单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的氧化效率分别降低了 13.61% 和 17.52%.

图 5 显示,2 种氧化工艺在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度增加( $0 \sim 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的情况下硝基苯去除率均在降低,单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度为  $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时比不添加  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  时对硝基苯的氧化效率分别下降了 6.61% 和 12.52%,而且降低幅度随着浓度升高而趋于平缓.

实验结果表明,在  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  存在条件下,单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化工艺对硝基苯去除效果都呈降低趋势.这是因为  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  也是较强的羟基自由基抑制剂<sup>[35]</sup>,它们的存在使得臭氧的分解受到明显抑制,发生如下反应<sup>[26, 28, 29, 36]</sup>:

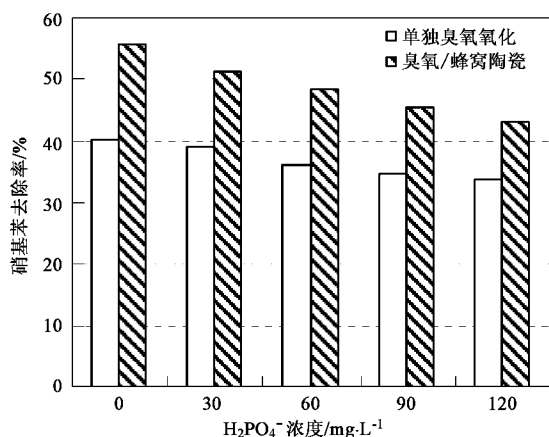
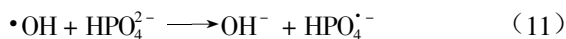
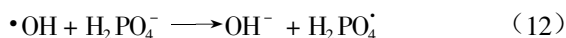


图 5  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对硝基苯去除效果的影响

Fig.5 Effect of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  on degradation efficiency of nitrobenzene



$$k_2 < 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$



$$k_2 < 10^5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$

同理,在单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解过程中, $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  也会与硝基苯竞争参与自由基反应,消耗大量的羟基自由基,从而降低硝基苯的去除率.本实验条件下,硝基苯的去除率受  $\text{HPO}_4^{2-}$  影响比  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的严重,降解效果降低明显,这是由于反应式(11)的速率常数远远大于反应式(12)的缘故.

本实验结果与文献[35, 36]报道的一致, $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  作为自由基反应机制的辅证,可以用于初步检测单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化的机理.另外,碳酸盐和磷酸盐对硝基苯去除效果影响的实验结果还表明,臭氧/蜂窝陶瓷氧化比单独臭氧氧化工艺的去除率降低的幅度大,这其中除了以上论述的原因外,有的研究证实碳酸盐和磷酸盐还可以使催化剂表面活性位永久失活,从而进一步降低其催化活性<sup>[26]</sup>.

至此,实验所考察的碳酸盐和磷酸盐对硝基苯去除效果的影响都是非缓冲体系,这势必会引起 pH 值的变化,所以有必要研究溶液初始 pH 值对硝基苯去除效果的影响.

## 2.3 初始 pH 值对硝基苯去除效果的影响

实验测试了硝基苯去除率随溶液初始 pH 值的变化情况,结果如图 6 所示.

由图 6 可见,2 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.单独臭氧氧化在 pH

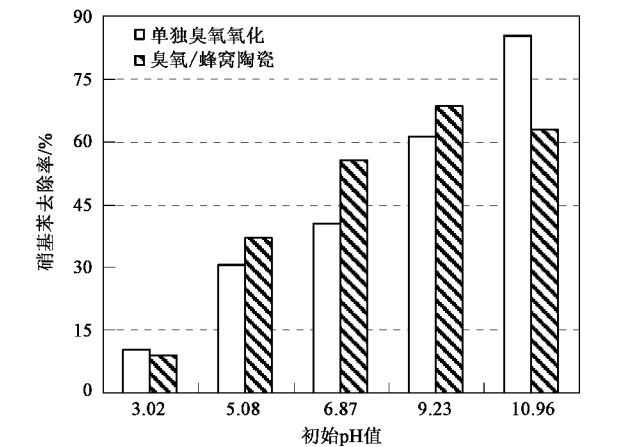


图 6 溶液初始 pH 值对硝基苯去除效果的影响  
Fig.6 Effect of initial pH value of the aqueous solution on degradation efficiency of nitrobenzene

值由 3.02 升高到 10.96 过程中,对硝基苯的去除率增加了 75.10%。臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率随着 pH 值的升高先增加后又降低,在 pH = 9.23 时达到最大值,且去除率在 pH = 9.23 比 3.02 时高 59.38%,此范围内臭氧/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。

臭氧的化学性质取决于臭氧分子的结构,而臭氧分子的共轭结构具有的 2 种极化形式如图 7 所示<sup>[26-28]</sup>。

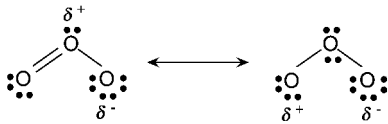
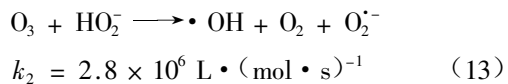


图 7 臭氧分子的共轭结构  
Fig.7 Resonance structures of ozone molecule

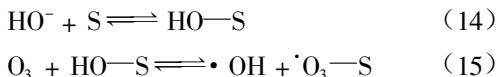
鉴于这种结构,臭氧分子可以分别作为一个偶极分子、亲核试剂和亲电试剂参与反应,所以臭氧在水中很不稳定,反应如方程式(3)~(10)所示。臭氧分子在水中的半衰期从几 s 到几 h 不等,主要与溶液的 pH 值等因素有关,且有研究发现,对于某一给定的 pH 值臭氧分解遵循假一级反应动力学规律<sup>[26-29,37]</sup>。由反应式(3)可见,OH<sup>-</sup> 在臭氧的分解过程充当自由基的引发剂(Initiator)<sup>[20]</sup>,产生的 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 中间体又和臭氧发生反应如下<sup>[38-40]</sup>:



于是在研究的单独臭氧氧化体系中硝基苯的去除效果受 pH 值影响显著,即随着 OH<sup>-</sup> 浓度的增加,

溶液 pH 值升高,臭氧分解速率加快,从而强化了羟基自由基的引发,加速硝基苯的降解<sup>[20,26,41]</sup>。

对于臭氧/蜂窝陶瓷氧化体系,除了上述的影响之外还存在非均相表面的作用。实验结果中 pH 在 3.02~9.23 变化时,臭氧/蜂窝陶瓷对硝基苯的去除率随着 pH 值的升高而增加,因为非均相催化臭氧化过程中臭氧在催化剂表面可以发生如下的分解反应<sup>[26,42]</sup>:



其中 S 是催化剂的表面,实验中使用的蜂窝陶瓷催化剂经 XRD 分析主晶相为 2MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>,并且研究发现所有金属氧化物的表面均有表面羟基存在<sup>[43]</sup>,这与反应式(14)的结论一致,于是溶液的 pH 值升高,即 OH<sup>-</sup> 浓度的增加,按照反应(14)和(15)的平衡移动,会增加非均相催化剂的表面羟基数量,进而增强羟基自由基的引发,达到加速反应的效果<sup>[44]</sup>。

在 pH > 9.23 时,臭氧/蜂窝陶瓷氧化体系对硝基苯的去除率有所降低,这种现象与上述理论有所背离,因为 pH 值不仅影响臭氧在水体中的分解,而且还影响催化剂表面活性位的性质<sup>[26]</sup>。此时由于溶液的碱性较强,这对于蜂窝陶瓷催化剂的组成(2MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>)有一定的影响,造成某些有效成分溶出,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,降低了去除效果,引起臭氧/蜂窝陶瓷联用对硝基苯的去除优势消失<sup>[45]</sup>。

## 2.4 叔丁醇对硝基苯去除效果的影响

如前所述,碳酸盐和磷酸盐不但捕获羟基自由基,而且产生的中间体也具有氧化性<sup>[33]</sup>,它们还影响催化剂的活性表面,所以并不适合严格意义上的机理印证。实验测试了另 1 种·OH 抑制剂——叔丁醇对硝基苯去除效果的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可见,添加不同浓度的叔丁醇对单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化去除水体中硝基苯的影响显著。当叔丁醇的浓度从 0 增加到 10 mg·L<sup>-1</sup> 时,单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷工艺对硝基苯的去除率随着叔丁醇浓度的增加而迅速降低,分别下降了 30.06% 和 46.09%。

叔丁醇是 3 级醇,分子式为(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH,与羟基相连的碳原子上没有氢原子,所以它既不易被氧化也不能脱氢,相当稳定。臭氧作为较强的氧化剂其氧

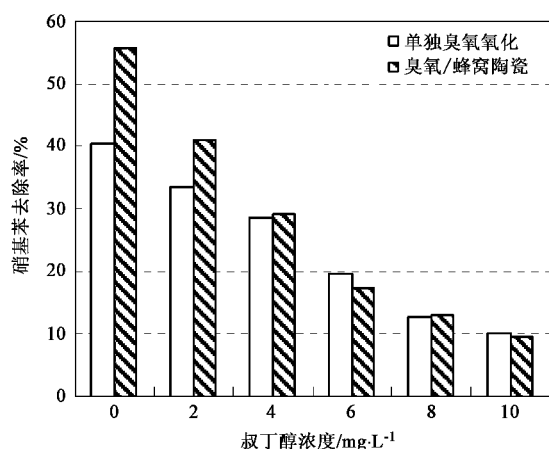
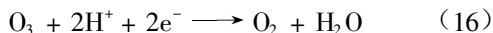


图 8 叔丁醇对硝基苯去除效率的影响

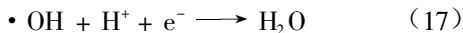
Fig. 8 Effect of *tert*-butanol on degradation efficiency of nitrobenzene

化还原电位如下<sup>[26,37,46,47]</sup>:



$$E^0 = 2.07 \text{ V}$$

但叔丁醇仍不能与其发生直接的臭氧分子反应,  $\cdot\text{OH}$  是更强的氧化剂, 其氧化还原电位如下<sup>[46]</sup>:



$$E^0 = 2.80 \text{ V}$$

它的氧化还原电位比臭氧高 35% 以上, 可以参与夺氢、亲电加成和电子转移反应, 也可以使叔丁醇发生碳碳键断裂生成小分子, 进一步氧化为二氧化碳和水。根据文献[20, 33, 48]叔丁醇与臭氧反应的速率常数为  $0.03 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ , 羟基自由基的反应速率常数为  $2.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。实验结果表明, 单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解遵循羟基自由基氧化机理, 在反应过程中, 叔丁醇作为较强的  $\cdot\text{OH}$  的抑制剂优先与  $\cdot\text{OH}$  发生反应, 生成了具有高度选择性和惰性的中间产物<sup>[25,49]</sup>, 从而终止了自由基链反应, 阻碍了  $\cdot\text{OH}$  与硝基苯的反应, 导致硝基苯的去除率大幅度降低<sup>[45]</sup>, 同时证明, 从对  $\cdot\text{OH}$  的强抑制作用来看, 叔丁醇适合用来推断单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化降解硝基苯的反应机理。

### 3 结论

单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷联用对硝基苯的去除率都随着  $\text{HCO}_3^-$  浓度的增加 ( $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 先增高再降低, 在浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时去除率达到最大值; 2 种工艺对硝基苯的去除效果都分别随着  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度的增加 ( $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\text{HPO}_4^{2-}$  浓

度的增加 ( $0 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度的增加 ( $0 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 而呈降低趋势; 单独臭氧氧化对硝基苯的去除率随着 pH 值的升高 ( $3.02 \sim 10.96$ ) 而增大, 臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的去除率随着 pH 值的升高先增加后又降低, 在  $\text{pH} = 9.23$  时达到最大值; 2 种工艺对硝基苯的去除率随着叔丁醇浓度的增加 ( $0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 而迅速降低, 证明单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解遵循  $\cdot\text{OH}$  氧化机理; 叔丁醇更适合作为自由基抑制剂用来推断单独臭氧氧化和臭氧/蜂窝陶瓷氧化降解硝基苯的反应机理。

### 参考文献:

- [1] 高锦章, 陆泉芳, 俞洁, 等. 接触辉光放电等离子体降解水体中硝基苯[J]. 甘肃科学学报, 2003, 15(1): 30 ~ 34.
- [2] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 85 ~ 113.
- [3] 耿春香, 张秀霞. 苯胺、硝基苯废水的吸附-双催化氧化降解[J]. 环境科学与技术, 2004, 27: 64 ~ 65.
- [4] 郑金来, 李君文, 晁福寰. 苯胺、硝基苯和三硝基甲苯生物降解研究进展[J]. 微生物学通报, 2001, 28(5): 85 ~ 88.
- [5] 樊金红, 徐文英, 高廷耀, 等. 硝基苯类废水的预处理技术研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 8 ~ 11.
- [6] 韦朝海, 陈传好, 王刚, 等. Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J]. 环境科学, 2001, 22(5): 60 ~ 64.
- [7] 胡军, 周集体, 孙颖, 等. 芳香化合物的光催化-臭氧联用降解研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27: 15 ~ 18.
- [8] Gracia R, Aragues J, Ovelheiro J. Study of catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products [J]. Ozone: Science & Engineering, 1996, 18: 195 ~ 208.
- [9] Gracia R, Aragues J, Ovelheiro J L. Mn(II)-catalysed ozonation of raw Elbro river water and its ozonation by-products [J]. Water Research, 1998, 32(1): 57 ~ 62.
- [10] Ma J, Graham N J D. Preliminary investigation of manganese-catalysed ozonation for the destruction of atrazine [J]. Ozone: Science & Engineering, 1997, 19(3): 227 ~ 240.
- [11] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese [J]. Water Research, 1998, 32(5): 1492 ~ 1496.
- [12] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, et al. TiO<sub>2</sub>-catalysed ozonation of raw river water [J]. Water Research, 2000, 34(5): 1525 ~ 1532.
- [13] Nathalie P V L, Florence D, Benito A, et al. Reactivity of various Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions [J]. New J. Chem., 2000, 24(4): 229 ~ 233.
- [14] Rutkovskii A E, Vishnyakov L R, Chekhovskii A A, et al. Use of plasma technology in creating catalysts on carriers [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000, 39(3 ~ 4): 207 ~ 209.
- [15] 尹琳. Zn-粘土催化剂对染料废水的 O<sub>3</sub> 氧化降解性能的影响[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 260 ~ 264.
- [16] 欧阳小琨, 陆胜民, 应敏. 臭氧降解甲基对硫磷机理研究[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(2): 38 ~ 41.

- [17] 钟理, Kuo C H. 臭氧湿式氧化氨氮的降解过程研究[J]. 中国给水排水, 2000, **16**(1): 14 ~ 17.
- [18] 石枫华, 马军.  $O_3/H_2O_2$  与  $O_3/Mn$  氧化工艺去除水中难降解有机污染物的对比研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 72 ~ 77.
- [19] Gurol M D, Akata A. Kinetics of ozone photolysis in aqueous solution [J]. *AIChE Journal*, 1996, **42**(11): 3283 ~ 3292.
- [20] Roberto A, Vincenzo C, Amedeo I, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**: 51 ~ 59.
- [21] 赵雷, 马军, 孙志忠. 无机离子对催化臭氧氧化降解水中痕量硝基苯效果的影响[J]. 环境科学, 2006, **26**(5): 104 ~ 109.
- [22] Acero J L, Von Gunten. Influence of carbonate on advance oxidation process for drinking water treatment [A]. In: *Proceeding of ozonation and AOPs in water treatment: Applications and Research* [C]. Poitiers, France: 1998. 131 ~ 139.
- [23] Paillard H, Doré M, Bourbigot M M. Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment [A]. In: *Proceeding of 10<sup>th</sup> Ozone World Congress* [C]. Monaco, France: 1991. 313 ~ 329.
- [24] Logemann F P, Annee J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process [J]. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, **35**(4): 353 ~ 360.
- [25] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavengers [J]. *Wat. Res.*, 2000, **34**(15): 3822 ~ 3828.
- [26] Barbara K H, Maria Z, Jacek N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**: 639 ~ 669.
- [27] Langlais B, Reckhow D A, Brink D R. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering* [M]. Chelsea, Michigan, USA: Lewis Publishers Inc., 1991. 168 ~ 205.
- [28] Nawrocki J, Biłozor S, Ilecki W. Utlenianie w technologii uzdatniania wody [A]. In: *Uzdatnianie wody, Procesy chemiczne i biologiczne* (Praca zbiorowa pod redakcją J. Nawrockiego i S. Biłozora) [C]. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa-Poznań, 2001. 154 ~ 244.
- [29] Masschelein W J. Adsorption [A]. In: *Unit processes in drinking water treatment* [C]. New York, USA: Marcel Dekker Inc., 1992. 321 ~ 361.
- [30] Acero J L, Konrad S, Gunten U V. Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment [J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2000, **22**: 305 ~ 328.
- [31] 童少平, 冷文华, 张鉴, 等. 催化臭氧氧化降解磺基水杨酸[J]. 中国环境科学, 2001, **21**(6): 515 ~ 518.
- [32] 杜桂荣, 孙占学, 童少平, 等. 催化臭氧氧化降解有机废水及影响因素[J]. 东华理工学院学报, 2004, **27**(2): 173 ~ 177.
- [33] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions [J]. *Water Research*, 1976, **10**: 377 ~ 386.
- [34] Hoigné J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes [A]. In: Hrubec J. (Eds.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5 part C—Quality and Treatment of Drinking Water [C]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. 84 ~ 141.
- [35] 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]. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**(12): 1206 ~ 1213.
- [36] 张晖, 杨卓如, 陈焕钦. 水中臭氧分解动力学研究[J]. 环境科学研究, 1999, **12**(1): 17 ~ 19.
- [37] Kowal A L, Świdarska-Bróz M. *Oczyszczanie wody* [A]. In: *Proceeding of PWN* [C]. Warszawa-Wrocław, Poland: 1998. 166 ~ 173.
- [38] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1982, **16**(10): 676 ~ 681.
- [39] Sehested K, Holcman J, Bjergbakke E, *et al.* Formation of ozone in the reaction of  $O_3^-$  and the decay of the ozonide ion radical at pH 10 ~ 13 [J]. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**: 269 ~ 273.
- [40] Elliot A J, McCracken D R. Effect of temperature on  $O^{\cdot -}$  reactions and equilibria: a pulse radiolysis study [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, **33**: 69 ~ 74.
- [41] Gunten U V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 1443 ~ 1467.
- [42] Beltrán F J, Rivas J, Álvarez P, *et al.* Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an active carbon [J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2002, **24**: 227 ~ 237.
- [43] Nawrocki J, Rigney M P, McCormick A, *et al.* Chemistry of Zirconia and Its Use in Chromatography [J]. *J. Chromatogr.*, 1993, **657A**: 229 ~ 282.
- [44] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: influence of humic substances [J]. *Water Res.*, 1999, **33**(3): 785 ~ 793.
- [45] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解水中微量的硝基苯[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 84 ~ 88.
- [46] Huang C P, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment [J]. *Waste Manage.*, 1993, **13**: 361 ~ 377.
- [47] 钟理, Kuo C H. 叔丁醇水溶液臭氧氧化的降解过程及反应机理研究[J]. 广东化工, 1998, **3**: 24 ~ 26.
- [48] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, **17**(2): 185 ~ 194.
- [49] 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.