

臭氧/沸石工艺处理水中硝基苯的机理探讨

秦庆东, 刘可, 马军*, 杨忆新

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:考察了臭氧在 H 型沸石上吸附与分解情况, 发现臭氧在 H 型沸石上发生了吸附与分解, 并且吸附过程与脱附过程是不可逆的, 其脱附速率很快. 在吸附分解平衡后, 臭氧在 H 型沸石上的吸附分解量与进水臭氧浓度成正比. 而在 1×10^{-3} mol/L Na^+ 存在条件下, 被 Na^+ 交换的 H 型沸石基本不吸附分解臭氧. 考察不同阳离子和不同型号沸石对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响, 发现 Ca^{2+} 的影响最大, 另外 Na 型沸石和 NH_4 型沸石在降解硝基苯的过程中, 硝基苯的去除效率逐渐提高, 并且 Na 型沸石中的 Na^+ 发生溶出, 表明盐析效应影响臭氧扩散进入沸石孔道进行自分解和催化分解的能力. 脱铝后的 H 型沸石没有体现降解硝基苯的效果. 最后在 pH 3.0 时, H 型沸石也能吸附分解一部分臭氧, 说明 H^+ 的影响不如其它阳离子.

关键词: 臭氧; 沸石; 硝基苯; 吸附; 离子强度

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2203-05

Mechanism of Degradation of Nitrobenzene by Ozone/Zeolite Process

QIN Qing-dong, LIU Ke, MA Jun, YANG Yi-xin

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

Abstract: Adsorption and desorption of ozone on H-form zeolite was investigated in solution. The results showed that ozone could be adsorbed on H-form zeolite, and finally decomposed. And the process of adsorption and desorption was irreversible. After equilibrium of adsorption and desorption, the relationship of the amount of adsorbed ozone with the influent ozone concentration was linear. However, exchanged H-form zeolite by sodium ion at the concentration of 1×10^{-3} mol/L did not adsorb any ozone. By investigating the effect of cation and zeolite type on ozone/zeolite process oxidizing nitrobenzene, it was investigated that the nitrobenzene removal rate was significantly inhibited by calcium ion. Additionally, during the ozonation of nitrobenzene by ozone/Na-form zeolite and ozone/ NH_4 -form zeolite process individually, the removal rate of nitrobenzene by ozone/Na-form zeolite process was gradually improved as the sodium ion dissolved in solution. It was verified that cations affected ozone diffusing into the pore of zeolite and then self-decomposition and catalysis decomposition. After dealuminated, the ozone/H-form zeolite process did not show any efficiency on nitrobenzene removal. In the end, ozone also can be adsorbed and decomposed at pH 3.0 in zeolite, which showed that the effect of hydrogen ion was not as well as other cations.

Key words: ozone; zeolite; nitrobenzene; adsorption; ionic strength

沸石作为臭氧的吸附剂去除水中有机物已得到研究^[1,2]. 一些研究表明, 臭氧在高硅沸石(ZSM-5)上的吸附是可逆的, 并且吸附量随着 Si/Al 含量增加而增加. 而臭氧在硅胶上吸附则随气体中水蒸气含量增加而呈指数下降^[3]. 另外, 臭氧在 ZSM-5 上的分解速率与溶液 pH(pH4~6)无关. 利用 ZSM-5 吸附臭氧降解水中三氯乙烯(TCE)发现, TCE 在 ZSM-5 存在条件下可以快速地臭氧氧化降解, 而且降解速率与溶液中臭氧浓度无关.

先前研究表明^[4], 臭氧/沸石工艺在降解硝基苯过程中遵循自由基机理, 并且实验已间接说明臭氧在沸石表面上发生了吸附与分解, 并最终去除水中的硝基苯. 但是离子强度的增加显著降低臭氧/沸石工艺对硝基苯的去除效率. 在离子强度从零增加到 1×10^{-3} mol/L 时, 臭氧/沸石工艺对硝基苯的去除率从 81.2% 降低到 31.6%. 为了了解臭氧/沸石工艺降解硝基苯的机理, 本研究从臭氧的吸附分解和不同

阳离子对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响进行探讨.

1 材料与方法

1.1 实验材料

硝基苯(分析纯, 天津化工厂)配制成 1.202 g/L 的标准储备液, 并于 4℃ 下保存待用. 人造沸石(化学纯, 中国医药上海化学试剂公司)在使用前用稀硝酸清洗至与蒸馏水 pH 相同, 并用 2 mol/L 氯化铵溶液浸泡、洗涤, 然后在 350℃ 下煅烧 4 h, 制得 H 型沸石. H 型人造沸石的 Si/Al 为 1.5, 比表面积为 70.35 m^2/g , Ca 离子交换能力不小于 15 mg/g, 粒径为 0.8~1.2 mm. NH_4 型沸石和 Na 型沸石是把 H 型沸石分

收稿日期: 2006-10-24; 修订日期: 2006-12-16

基金项目: 教育部重大项目培育基金(705013)

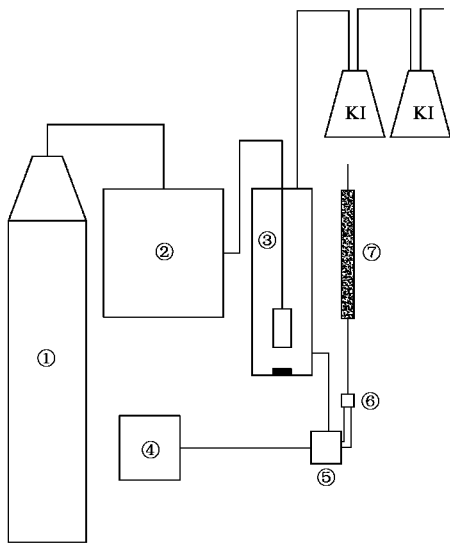
作者简介: 秦庆东(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理高级氧化技术, E-mail: qinqingdong@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

别放在相应的氯化盐饱和溶液中交换、洗涤烘干制得.离子强度用高氯酸钠(分析纯,莱阳双双化学试剂厂)调节,pH用高氯酸(分析纯,天津化工厂)调节,实验用水为蒸馏水,其他实验试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

臭氧吸附脱附实验装置如图 1 所示,臭氧由纯氧通过 XFZ-5 型臭氧发生器产生(清华大学生产),并连续通入盛有 1 L 蒸馏水的玻璃反应器中制取饱和臭氧水.为了加快臭氧饱和浓度分布的均匀性,在玻璃反应器底部放入转子.臭氧尾气用 2% KI 溶液吸收.饱和臭氧水经过蠕动泵(10 mL/min)进入装有沸石的玻璃柱中,沸石的装填高度 40 mm,直径 14 mm,装填量 5 g.用 258 nm UV 连续测定出水臭氧浓度, $\xi = 3\ 100\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$.吸附臭氧饱和的沸石,用蒸馏水脱附并测定出水臭氧浓度.阳离子对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响采用文献[4]的实验装置.用过量硫代硫酸钠溶液还原剩余臭氧.用色谱纯正己烷萃取溶液中的硝基苯,萃取后采用气相色谱法测定硝基苯浓度.仪器采用鲁南化工仪器厂生产的 SP-502 型气相色谱仪(检测器为电子捕获检测器).实验温度控制在 $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$.



1. 氧气;2. 臭氧发生器;3. 饱和臭氧水;4. 蒸馏水;
5. 蠕动泵;6. 三通阀门;7. 沸石

图 1 臭氧吸附脱附反应装置

Fig.1 Schematic diagram of reactor for ozone adsorption and desorption

2 结果与讨论

2.1 臭氧吸附与分解

分别在蒸馏水和离子强度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的蒸

馏水中制取饱和臭氧水,饱和臭氧水通过 H 型沸石后出水臭氧浓度与通水倍数的关系如图 2 所示.从图 2 可以看出,在蒸馏水中制取饱和臭氧水通过空床后的浓度为 0.85 mg/L ,而在离子强度 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的蒸馏水中制取饱和臭氧水通过空床后的浓度为 0.83 mg/L .这是由于盐析效应使臭氧在水中溶解度减少^[5],但是在本实验中两者相差较小.当蒸馏水中饱和臭氧水通过 H 型沸石时,出水臭氧浓度随着通水倍数的增加而逐渐增加,平衡后,出水臭氧浓度为 0.32 mg/L ,说明有部分臭氧被分解.在低通水倍数时,出水臭氧浓度较低,说明该型号的沸石可以吸附臭氧.但是当离子强度 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的饱和臭氧水通过 H 型沸石时,出水臭氧浓度随着通水倍数的增加急剧增加,最后出水臭氧浓度达到空床时臭氧出水浓度 0.83 mg/L ,表明 H 型沸石吸附分解臭氧受阳离子影响较大.由于沸石具有离子交换性能,在初始通水阶段,溶液中的 Na^+ 交换了 H 型沸石中的 H^+ ,降低了溶液中的 Na^+ 浓度,从而使部分臭氧能扩散吸附到未交换的 H 型沸石上.随着 H 型沸石离子交换能力的减少,沸石中的盐浓度开始升高,盐析效应增加,阻碍了臭氧扩散与吸附,同时沸石中水分子与 Na^+ 的结合能较大,也阻碍了臭氧的竞争吸附.

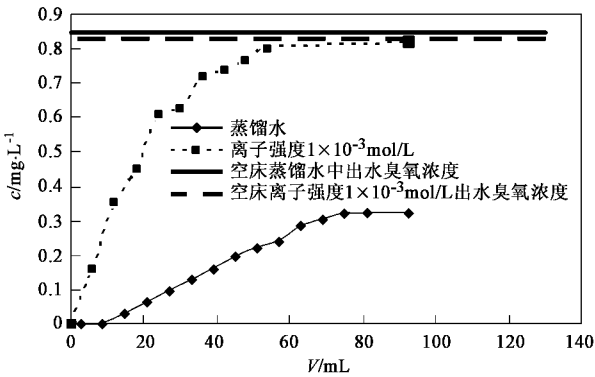


图 2 臭氧穿透曲线
Fig.2 Breakthrough curves of ozone

臭氧/沸石工艺在降解硝基苯过程中,随着臭氧浓度的增加,其假一级速率常数呈线性增加^[4],因此,考察不同浓度饱和臭氧水与其经过 H 型沸石吸附分解平衡后出水浓度关系,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,随着臭氧饱和浓度的增加,出水臭氧浓度呈线性增加,表明在本实验中臭氧在沸石上吸附分解量与臭氧的进水浓度成正比.该方程可以表示为:

$$c = \beta c_0$$

式中, c_0 为进水臭氧浓度 (mg/L); c 为平衡后臭氧分解量 (mg/L); β 为臭氧衰减系数 (0.304).

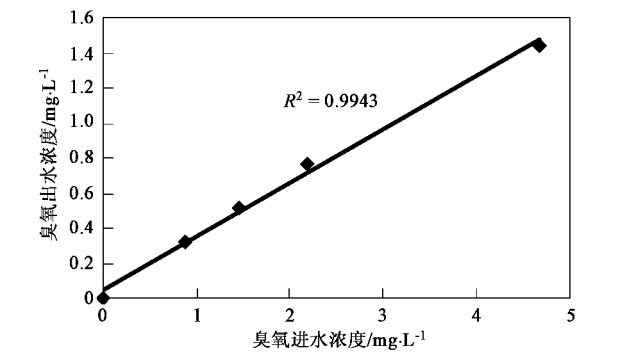


图3 进水臭氧浓度与吸附平衡后出水臭氧浓度关系
Fig.3 Relationship of ozone concentration between influent and effluent

2.2 臭氧脱附

为了研究臭氧在 H 型沸石上的分解情况, 臭氧脱附实验结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 在蒸馏水中制取饱和和臭氧水通过空床后的浓度为 0.96 mg/L, 沸石吸附饱和后臭氧出水浓度为 0.42 mg/L. 蒸馏水中脱附实验表明, 臭氧在 H 型沸石上的脱附速度很快, 且臭氧脱附量小于吸附量, 说明臭氧在脱附的过程中发生分解. 当用 Na^+ 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的蒸馏水进行脱附时, 其臭氧脱附速率大于蒸馏水的脱附速率, 间接表明 Na^+ 可以加速臭氧的溶出. 研究表明臭氧在高硅沸石和硅胶上的吸附与脱附是可逆的, 而在 TiO_2 上吸附的臭氧发生了分解, 这是由于 TiO_2 表面上存在 Lewis 酸位^[1,3]. 利用红外光谱发现臭氧在 Al_2O_3 表面上强 Lewis 酸位也发生分解^[6], 利用 Al_2O_3 催化臭氧化降解水中有机物被证明是产生了 $\cdot\text{OH}$ ^[7], 由于沸石表面上也有较强的 Lewis 酸位^[8], 表明臭氧在沸石上也能发生吸附分解并产生 $\cdot\text{OH}$. Kotrel 等人研究表明^[9], Na^+ 能使

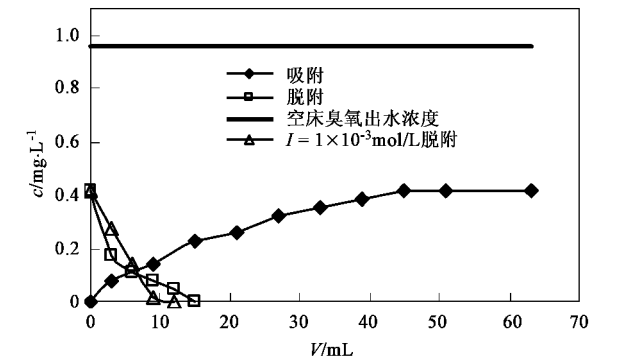


图4 臭氧在沸石内的吸附与脱附
Fig.4 Adsorption and desorption of ozone in zeolite

H-ZSM-5、H- β 和脱铝H-Y沸石在裂解烷烃时失活, 由于沸石表面上的酸位被 Na^+ 占据. 因此, 为了考察沸石中 $\text{Al}(\text{OH})\text{-Si}$ 结构在吸附分解臭氧中的作用, 在 90°C 下, 用 4 mol/L HCl 回流 4 h 进行沸石脱铝, 脱铝后的 H 型沸石考察其降解硝基苯的效果发现, 脱铝后的 H 型沸石几乎没有效果, 由此推断沸石中的 $\text{Al}(\text{OH})\text{-Si}$ 结构在吸附臭氧和催化臭氧化降解硝基苯过程中起到重要作用.

2.3 阳离子对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响

为了进一步证实阳离子加入对臭氧在沸石上扩散吸附分解的影响, 考察了不同阳离子对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响, 结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 3 种阳离子的加入均迅速地降低了臭氧/沸石工艺去除硝基苯的效率, 而且 Ca^{2+} 对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响最大. 在反应 15min 后, 臭氧/沸石工艺、 Na^+ (0.5×10^{-3} mol/L)、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和单独臭氧化对硝基苯的去除率分别为 80.2%、42.8%、46.1%、36.0%和 28.7%. 沸石孔径由于 Ca^{2+} 和 Na^+ 的交换而增大 (Ca^{2+} 半径 $0.99\text{\AA}$, Na^+ 半径 $0.95\text{\AA}$, H^+ 半径 $2.08\text{\AA}$), 因此离子交换并不影响臭氧在沸石结构中的扩散, 并且 Ca^{2+} 浓度只有 NH_4^+ 与 Na^+ 浓度的一半, 表明离子价态对臭氧/沸石工艺降解硝基苯的影响很大. 实验中, Na^+ 与 NH_4^+ 浓度分别在 0.5×10^{-3} mol/L 时, 臭氧/沸石工艺对硝基苯的去除率较单纯臭氧化也有一定的提高, 表明 H 型沸石没有被完全交换, 剩余的 H 型沸石还有一部分吸附分解臭氧的能力. 而在 Na^+ 浓度为 1×10^{-3} mol/L 溶液中, H 型沸石中交换上的阳离子已达到阻止臭氧在沸石上扩散、吸附与分解, 从而降低了臭氧/沸石去除硝基苯的效率.

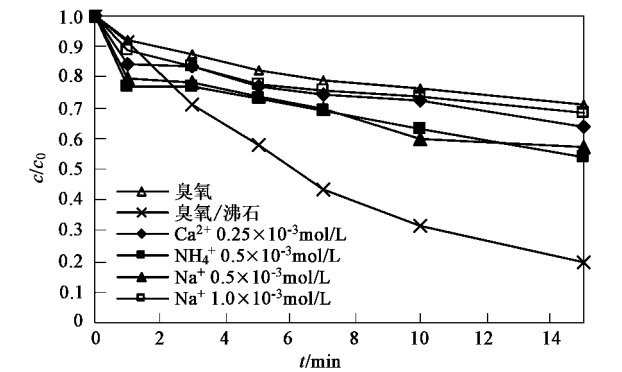
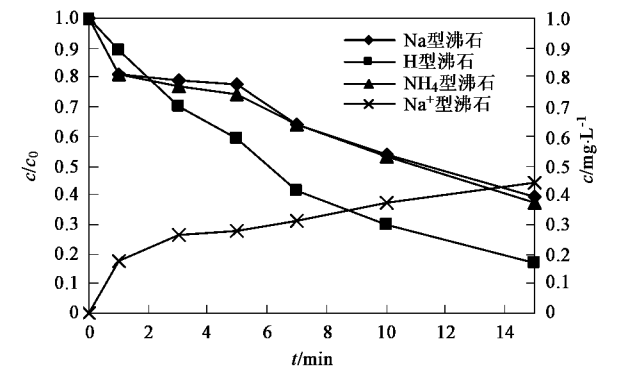


图5 阳离子对臭氧/沸石降解硝基苯的影响
Fig.5 Effect of cation on nitrobenzene removal by ozone/zeolite process

O_3 投量: 5.9 mg/min; 初始硝基苯浓度: 240.4 $\mu\text{g/L}$;
沸石投量: 8 g/L; 叔丁醇: 5 mg/L; pH = 5.5

2.4 不同型号的沸石对臭氧/沸石工艺去除硝基苯的影响

溶液中其它阳离子在交换 H 型沸石中的 H⁺后,降低了臭氧/沸石工艺去除硝基苯的效果.因此,为了了解不同阳离子交换的沸石对沸石吸附与分解臭氧的影响,考察 Na 型沸石和 NH₄ 型沸石催化臭氧化去除硝基苯的效果,结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,Na 型沸石和 NH₄ 型沸石工艺在降解硝基苯的前 1 min 内的效果比 H 型沸石好,但是在随后的 14 min 内,Na 型沸石和 NH₄ 型沸石的效果不如 H 型沸石.在反应 5 min 后,Na 型沸石和 NH₄ 型沸石去除硝基苯的效果突然增加.由于离子的盐析效应等影响,臭氧在沸石上的吸附与分解将随着沸石中阳离子浓度的减少而增加.实验中考察了 Na⁺ 在反应过程中的溶出情况,如图 6 所示.图 6 中 Na⁺ 在反应后一直溶出,最后达到 0.445 mg/L.这就减少了沸石中的盐析效应从而使臭氧/沸石工艺降解硝基苯的效率提高.研究表明,沸石孔道内的部分 Na⁺ 在水合作用下,降低了与沸石骨架的结合能,导致 Na⁺ 容易发生迁移^[10, 11],表明阳离子对臭氧/沸石工艺降解硝基苯的影响可能是离子交换占据了臭氧吸附活性位并增加了盐析效应.这也说明臭氧是先通过扩散进入沸石结构中,再在沸石表面上发生自分解和催化分解产生·OH.



O₃ 投量: 5.9 mg/min; 初始硝基苯浓度: 240.4 μg/L;
沸石投量: 8 g/L; 叔丁醇: 5 mg/L; pH = 5.5

图 6 不同型号的沸石对臭氧/沸石工艺去除硝基苯影响
Fig.6 Effect of zeolite type on nitrobenzene removal
by ozone/zeolite process

2.5 pH 对沸石吸附臭氧的影响

臭氧/沸石工艺降解硝基苯的效果受 pH 影响较大^[4],图 7 为考察 2 种 pH 对 H 型沸石吸附分解臭氧的影响.随着 pH 降低,由于臭氧自分解速率降低,溶液中饱和臭氧浓度升高^[5].在 pH 为 3.0 时,沸石

吸附臭氧饱和速率很快,在平衡时,出水臭氧浓度为 0.8 mg/L,而空床臭氧出水浓度为 0.99 mg/L.表明臭氧在酸性条件下,在沸石上也发生了吸附与分解.因此在低 pH 时,臭氧/沸石工艺也能提高硝基苯的去除率^[4].而在 pH 为 5.5 时,空床臭氧出水浓度为 0.96 mg/L,平衡后出水臭氧浓度为 0.42 mg/L.这可能是 pH 一方面改变了臭氧的自分解速率,另一方面改变了该型沸石的表面特性,从而影响了臭氧在沸石上的分解能力.

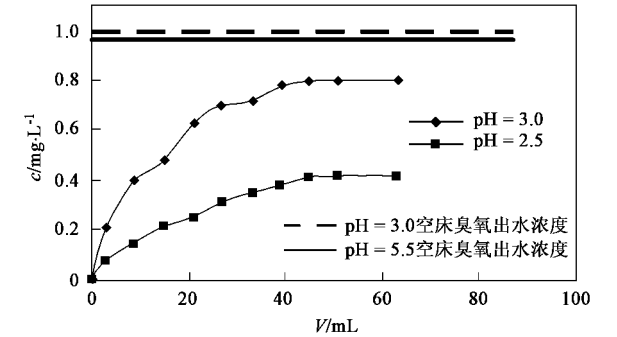


图 7 pH 对沸石吸附臭氧的影响
Fig.7 Effect of pH on ozone adsorption in zeolite

3 结论

实验证明了臭氧在 H 型沸石上发生了吸附与分解,并且吸附过程与脱附过程不可逆.在 Na⁺ 存在条件下,H 型沸石吸附臭氧的速率降低,最后被 Na⁺ 交换平衡后的沸石不吸附分解臭氧.同时实验表明,H 型沸石吸附分解臭氧量与饱和臭氧水浓度呈正比,其衰减系数为 0.304.通过 H 型沸石脱铝实验表明,沸石中的 Al-(OH)-Si 结构在吸附臭氧并催化臭氧化降解硝基苯的过程中起到重要作用.利用不同阳离子和不同型号沸石对臭氧/沸石工艺降解硝基苯的影响,间接表明臭氧是先扩散进入沸石结构中,然后发生自分解和催化分解产生·OH降解硝基苯,并且二价阳离子的盐析效应比一价阳离子的大.pH 对沸石吸附分解臭氧影响较大,但是在低 pH 时 H 型沸石也能吸附分解一部分臭氧.

参考文献:

[1] Fujita H, Izumi J, Sagehashi M, et al. Adsorption and decomposition of water-dissolved ozone on high silica zeolites[J]. Water Research, 2004, 38: 159 ~ 165.
[2] Fujita H, Izumi J, Sagehashi M, et al. Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites[J]. Water Research, 2004, 38: 166 ~ 172.

[3] Tizaoui C, Slater M J. Uses of ozone in a there-phase system for water treatment: ozone adsorption [J]. Ozone Science and Engineering, 2003, **25**: 315 ~ 322.

[4] 秦庆东, 马军, 刘可, 等. 臭氧/沸石工艺处理水中硝基苯的效能研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(4): 766 ~ 771.

[5] Sotelo J L, Beltrán F J, Benitez F J, *et al.* Henry’s law constant for the ozone-water system[J]. Water Research, 1989, **23**(10): 1239 ~ 1246.

[6] Thomas K, Hoggan P E, Mariey L, *et al.* Experimental and theoretical study of ozone adsorption on alumina [J]. Catalysis Letters, 1997, **46**: 77 ~ 82.

[7] Ernst M, Lurot F, Schrotter J. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **47**: 15 ~ 25.

[8] Farneth W E, Gorte R J. Methods for characterizing zeolite acidity [J]. Chemistry Review, 1995, **95**: 615 ~ 635.

[9] Kotrel S, Rosynek M P, Lunsford J H. Quantification of acid sites in H-ZSM-5, H-β, and H-Y zeolites [J]. Journal of Catalysis, 1999, **182**: 278 ~ 281.

[10] Devautour S, Abdoulaye A, Giuntini J C, *et al.* Localization of water molecules and sodium ions in Na-mordenite, by thermally stimulated current measurement [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, **105**: 9297 ~ 9301.

[11] Maurin G, Bell R G, Devautour S, *et al.* Modeling the effect of hydration in zeolite Na⁺-mordenite [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, **108**: 3739 ~ 3745.