

陶粒负载纳米 TiO_2 催化臭氧化降解水中微量硝基苯

张静, 马军*, 杨忆新, 王胜军, 秦庆东

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 制备了以陶粒为载体的纳米二氧化钛催化剂, 并以硝基苯为稳定性有机污染物的目标降解物, 研究了其对臭氧化的催化性能, 对影响催化效果因素及降解机理进行了探讨. 实验对不同温度条件下烧结的催化剂催化臭氧化有机物能力进行了比较, 使用 SEM 进行表征, 确定最佳烧结温度. 通过改变催化剂投量、硝基苯初始浓度、pH 值、添加不同浓度自由基抑制剂和催化剂重复使用实验等, 表明在 700℃ 温度下烧结的催化剂具有最大催化活性; 硝基苯臭氧化反应中主要氧化剂为羟基自由基, 其降解反应为一级反应; 硝基苯的去除率随催化剂投量增加而增大; 在 pH 为 10 时催化剂具有最好的催化效果, 对硝基苯的去除率为 46.5%; 催化剂连续 3 次重复使用性能良好.

关键词: 纳米二氧化钛; 臭氧催化氧化; 陶粒; 硝基苯

中图分类号: X703.1; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2208-05

Degradation of Trace Nitrobenzene in Aqueous Solution by Ozone with Catalysis of Nanosized TiO_2 Supported on Haydite

ZHANG Jing, MA Jun, YANG Yi-xin, WANG Sheng-jun, QIN Qing-dong

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

Abstract: This paper presented the results of catalytic degradation of nitrobenzene by ozone in the presence of nanosized TiO_2 supported on haydite, and evaluated influencing factors and the pathway of degradation. Catalysts were prepared by sol-gel method, and sintered in electrical resistance furnace. The optimum sinter temperature was found for preparing the catalyst. The SEM was also used to characterize the catalyst. When the catalyst was sintered at 700℃, it had the best property of catalysis. The catalytic ozonation of nitrobenzene was first order reaction with respect to the concentration of nitrobenzene, and $\text{OH}^\bullet$ was the dominating species in the oxidation process. As the dose of catalyst increased, the removing rate of nitrobenzene also increased. The highest ozonation rate of this compound, which is 46.5%, was found when pH value was approximately 10. Besides, the catalyst showed good ability after 3 times repeated uses.

Key words: nanosized TiO_2 ; catalytic ozonation; haydite; nitrobenzene

常规给水处理工艺一般难以去除微量有毒有害有机物. 随着饮用水源污染的不断加剧, 水体中有机物去除问题越来越突出. 相比常规工艺而言, 高级氧化技术(AOPs)能通过产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 有效地去除水中各种有机污染物, 它可以作为预处理措施与常规工艺联用, 大大提高后续处理工艺对污染物的去除效果. 近年来, 人们对各种高级氧化技术开展了大量的研究工作, 常用的高级氧化工艺有 O_3/UV 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等组合.

二氧化钛作为性能优良的半导体材料, 具有优良稳定的物理化学性质, 在 AOPs 工艺中, 既可作为载体也可作为催化剂, 在光催化氧化方向应用广泛. 作为催化剂而言, 悬浮态的二氧化钛难回收而且容易引起二次污染, 选择合适的载体是其在催化反应中应用的关键. 在以往的研究中, 二氧化钛常作为光催化剂负载于硅胶、三氧化二铝、沸石、分子筛^[1~6]等载体上参与光催化反应, 对多种污染物均有显著作用. 在实际应用上, 光催化具有一定的局限性, 据

报道, 二氧化钛在不外加光源的情况下也对臭氧具有良好的催化分解性能^[7,8], 而且与单独臭氧和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 相比, O_3/TiO_2 具有更好的氧化去除污染物的效果^[9]. 20 世纪 80 年代后期, 纳米二氧化钛问世, 与大粒径的二氧化钛相比, 纳米级的二氧化钛随着粒径的减小、比表面积变大、表面原子配位不全, 出现更多的表面活性位置, 从而更具有催化活性. 本研究选择纳米二氧化钛作为臭氧分解的催化剂, 负载于陶粒上, 对其催化臭氧化硝基苯的机理和影响因素进行了探讨.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用试剂如下: 钛酸丁酯(天津市化学试剂

收稿日期: 2006-10-22; 修订日期: 2007-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 张静(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为给水深度处理技术, E-mail: zjing428@163.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

厂),无水乙醇(哈尔滨化学化工试剂厂),盐酸(天津大学化学试剂厂),硝基苯(北京化工厂),硫代硫酸钠(天津大学化学试剂厂),正己烷(天津巴斯夫试剂厂),所有试剂均为分析纯。

陶粒经蒸馏水反复清洗后于烘箱中 100℃ 干燥,采用浸渍法烧制制备催化剂。按照钛酸丁酯:无水乙醇:浓盐酸 = 12:48:1 的比例制备陶粒浸渍所用的溶胶凝胶溶液。陶粒浸渍于溶胶凝胶溶液后于摇床中恒速振荡 24 h,取出置于马弗炉中一定温度下烧制,备用。

实验用的硝基苯溶液系通过蒸馏水稀释硝基苯储备液(12.02 mg/L)配制,初始浓度 60.1 μg/L,水样容积为 1.5 L,溶液初始 pH 值 5.50(测得反应前后溶液 pH 值基本无变化)。反应在室温下进行,每次取水样 10 mL,预置 0.025 mol/L 的硫代硫酸钠溶液 0.05 mL 于取样试管中作为反应终止剂,取样后使用 1 mL 的重蒸正己烷萃取水样 1.5 min,采用气相色谱(鲁南化工仪器厂出产 SP-502 型)进行硝基苯降解情况的测定。

1.2 试验装置及过程

试验反应装置如图 1 所示,臭氧发生器为哈尔滨久久电化学工程技术有限公司出产的 O₃ 净化处理器,由空气源生成臭氧,臭氧通量 0.91 mg/min;磁力驱动泵为上海永久牌 14CQ-5 型,功率 38 W,流量 20 L/min;2 个柱状反应器高 0.65 m,内径 0.045 m。

反应过程如图 1 所示,在泵的带动下,硝基苯溶液在两柱状反应器中反复循环,分别与臭氧和催化剂充分接触。在柱 1 中臭氧通过砂芯分散为细小的

气泡,从而充分溶解于硝基苯溶液中,其后硝基苯溶液在柱 2 中自下而上通过呈流化床状态的催化剂层,完成一个循环,产生的尾气通过 KI 溶液吸收。

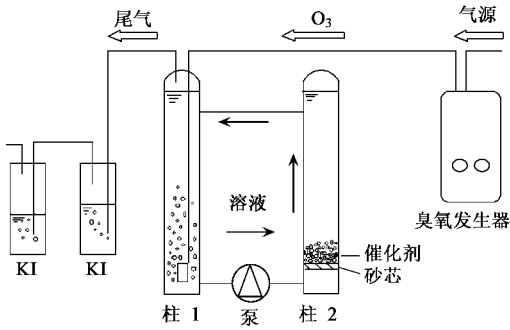


图 1 试验装置流程

Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

2 结果与讨论

2.1 烧制温度对催化剂性能的影响

二氧化钛不同的晶型具有不同的催化性能,烧制温度直接影响二氧化钛晶型的组成。进行不同温度烧制催化剂效果的比较,从而确定负载于陶粒上的二氧化钛最好的烧制温度。表 1 中催化剂分别于 400、500、600 和 700℃ 下在马弗炉中进行烧制,其他制备方法和反应条件如前所述保持一致,同时对照了 3 组参照实验:单独臭氧氧化;未负载陶粒的吸附;未负载陶粒对臭氧的催化。实验加入催化剂量为 10 g,结果如表 1 所示。表 1 中陶粒原样指经蒸馏水洗净烘干未负载 TiO₂ 的陶粒,温度为催化剂在马福炉中的烧制温度。

表 1 催化剂对硝基苯降解率的影响¹⁾

Table 1 Effect of the catalyst on degradation rate of nitrobenzene

催化剂反应条件	单独臭氧氧化	陶粒原样未通 O ₃	陶粒原样通 O ₃	400℃ 通 O ₃	500℃ 通 O ₃	600℃ 通 O ₃	700℃ 通 O ₃
硝基苯降解率/%	12.38	12.58	21.35	25.65	22.24	30.67	34.25

1)硝基苯初始浓度 60.10 μg/L, 催化剂 10 g, 水量 1.5 L, 室温 23℃

由实验结果可知:①硝基苯在陶粒表面存在吸附;②陶粒自身基本没有催化作用;③负载 TiO₂ 后的陶粒提高了硝基苯的去除;④在 700℃ 烧制的陶粒具有最好的硝基苯去除率。

为观测负载前后陶粒的表面情况,对未负载的陶粒原样和负载二氧化钛于 700℃ 下烧制的陶粒复合物进行表面性能测试,SEM 图如图 2 所示。图 2(a)为未负载的陶粒原样,可见陶粒表面疏松多孔,能吸附硝基苯和有利于催化剂的负载;图 2(b)中有明显的小白点,结合图 2(a)可知为负载于陶粒表面

的二氧化钛颗粒,说明二氧化钛在陶粒表面有负载,是否有二氧化钛通过陶粒表面的小孔进入陶粒内部尚未可知。二氧化钛在陶粒表面负载的稳定性关系到催化剂在实际使用中的应用,将在后面部分进行实验验证。

2.2 臭氧氧化反应途径

臭氧的氧化过程一般通过臭氧直接氧化和臭氧分解产生强氧化性的中间产物间接氧化这 2 种途径实现。由表 1 可知,臭氧的单独氧化和陶粒原样的吸附对硝基苯的去除率均不高,在加入催化剂后臭氧

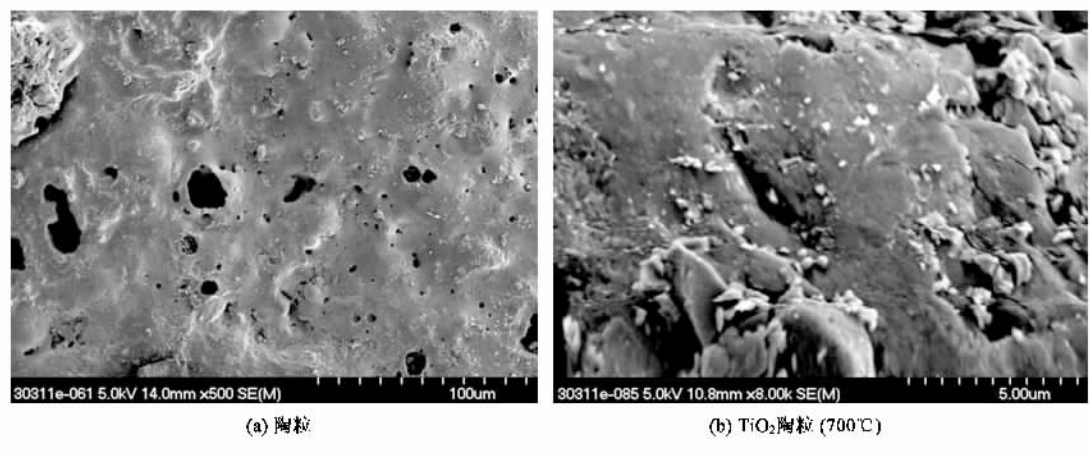


图 2 样品的 SEM 图

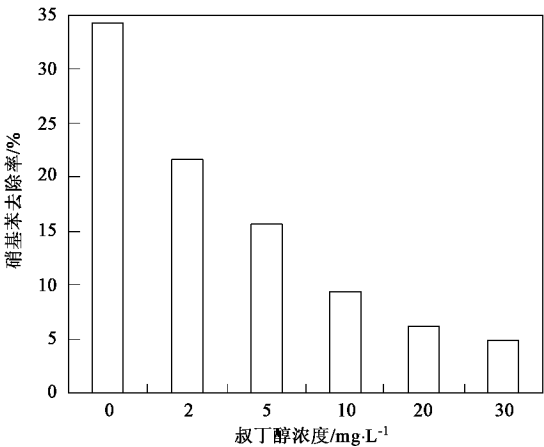
Fig.2 Sample's SEM pattern

化硝基苯的去除率明显提高.可见,在二氧化钛催化臭氧氧化硝基苯的反应历程中,臭氧的间接氧化起重要作用.臭氧分解产生的羟基自由基具有比臭氧更强的氧化性和无选择性,推测在反应中起主要氧化作用的可能为羟基自由基,从而使硝基苯更易被氧化而提高去除率.为验证催化臭氧氧化硝基苯的反应途径,加入不同浓度的自由基抑制剂叔丁醇,通过对臭氧氧化效果的抑制程度进行判断.实验结果如图 3 所示,随着叔丁醇浓度的增加,硝基苯的去除率不断降低,叔丁醇的浓度越大,硝基苯的去除率越低.通过对表 1 和图 3 的对比,可见叔丁醇不仅抑制了臭氧催化,对单独臭氧氧化也有一定的抑制作用,说明羟基自由基在硝基苯的臭氧催化氧化中起主要的氧化作用,这与其他催化剂催化臭氧氧化硝基苯的机理相符^[10].

由图 3 可见,当叔丁醇浓度超过 10 mg/L 时,硝基苯的去除率仅为 9.324%,已经低于未负载 TiO₂ 陶粒原样的吸附对硝基苯的去除率(表 1);当叔丁醇浓度为 30 mg/L 时硝基苯的去除率降至 4.967%,远远低于未负载 TiO₂ 陶粒原样的吸附的作用.推断可能是叔丁醇的存在不仅抑制了羟基自由基,同时与硝基苯在陶粒表面产生了吸附竞争,导致硝基苯的吸附降低.

2.3 催化臭氧氧化反应动力学

图 4 给出了分别对初始浓度为 30.05、60.10、90.15、120.20 和 150.25 μg/L 的 1.5 L 硝基苯溶液进行臭氧催化,其他实验条件保持一致所得的结果.由图 4 可知,ln(c/c₀)与反应时间基本成线性关系,二氧化钛催化臭氧氧化硝基苯的反应为一级反应.一级反应的速率常数 $k = \ln(c/c_0)/t$,可通过计算图 4



TiO₂/陶粒(700℃)10 g,硝基苯初始浓度 60.10 μg/L,
水量 1.5 L,反应时间 10 min,室温 23℃

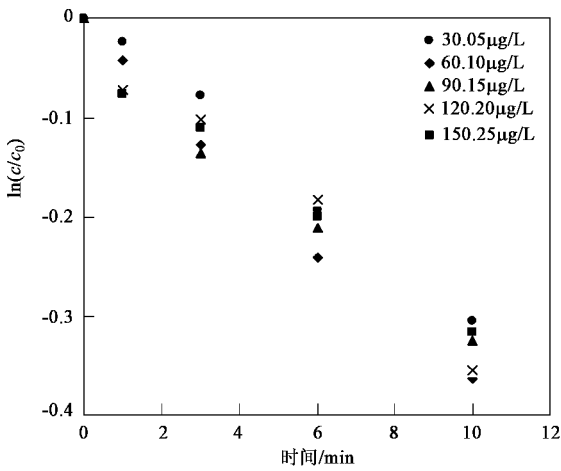
图 3 叔丁醇对硝基苯去除率的影响

Fig.3 Effect of Ter-butyl alcohol on nitrobenzene degradation

中的斜率求出.通过对图 4 中不同初始浓度的硝基苯的 ln(c/c₀)与时间所成的线性关系的比较,可知其斜率基本相同,不同的初始浓度对硝基苯氧化反应的速率常数无明显影响.在反应时间为 10 min 时,硝基苯的去除率均在 30%左右,相差不大,可见提高硝基苯去除率的关键在于氧化剂的量.

2.4 催化剂投量对硝基苯去除率的影响

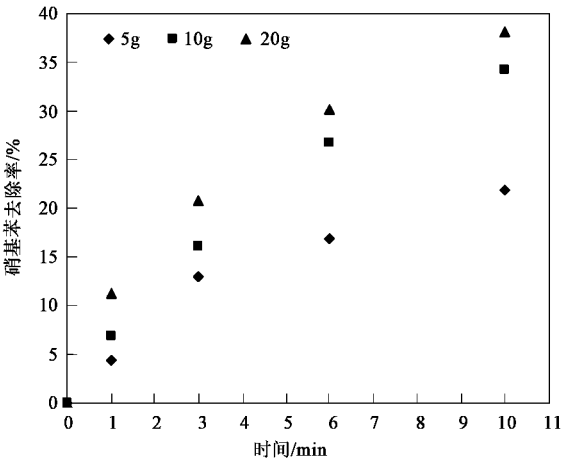
图 5 所示为不同催化剂投量下臭氧氧化硝基苯的去除率.随着催化剂投量的增大,硝基苯的降解率随之明显增大,催化剂投量为 20 g 时的硝基苯去除率几乎为催化剂投量 5 g 时去除率的 2 倍.催化剂量的增大,意味着更多的表面活性位置,能够吸附更多的 O₃ 和生成更多的羟基自由基,同时能够吸附更多的硝基苯,使硝基苯的去除率增大.由图 5 可见,



TiO₂/陶粒(700℃)10 g, 硝基苯初始浓度 60.10 μg/L,
水量 1.5 L, 反应时间 10 min, 室温 23℃

图 4 不同初始浓度硝基苯随时间降解的对数

Fig.4 Logarithm picture of different concentration nitrobenzene to reacting time

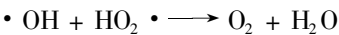


TiO₂/陶粒(700℃)10 g, 硝基苯初始浓度 60.10 μg/L,
水量 1.5 L, 反应时间 10 min, 室温 23℃

图 5 不同催化剂量对硝基苯降解的影响

Fig.5 Effect of catalyst on degradation rate of nitrobenzene

催化剂由 5 g 增加至 10 g 时硝基苯的去除率增加显著,但催化剂量由 10 g 增加至 20 g 时硝基苯的降解率增加相对不大,硝基苯的氧化去除率不与催化剂投量成正比.从 O₃ 链分解反应的方面来说,O₃ 链分解反应的中间产物之间能够互相发生反应,如:



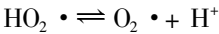
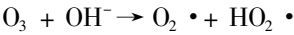
·OH 之间也可以复合,从而使臭氧分解的链反应终止.因此,催化剂投量的增多,自由基之间反应也会增加,降低了与硝基苯反应的效率.

2.5 溶液 pH 值对催化臭氧化反应的影响

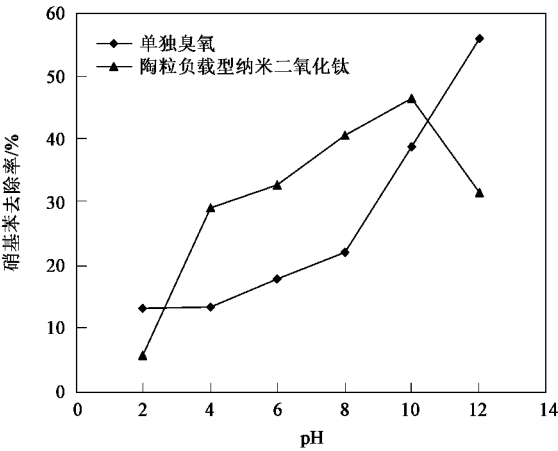
通过 NaOH 溶液和 HCl 溶液调整硝基苯溶液的

初始 pH 值分别为 2、4、6、8、10 和 12 后,分别进行单独臭氧和陶粒负载型纳米二氧化钛催化臭氧化硝基苯的实验,实验结果如图 6 所示.可见,不同 pH 值下硝基苯的去除率显著不同,pH 值对硝基苯的氧化去除具有显著的作用.在 pH 为 2~10 范围,随着 pH 值增高,陶粒负载型纳米二氧化钛催化下的硝基苯去除率不断增大,在 pH = 10 时达到最高的去除率为 46.5%,但在 pH = 12 时,硝基苯去除率有所降低,可解释如下.

在臭氧的链分解反应中,氢氧根可作为引发剂引发 O₃ 分解:



从而引发臭氧分解链反应,生成速度快且非选择性的羟基自由基.因此,pH 值的增高意味着更多的氢氧根,有利于更多羟基自由基的生成,使硝基苯的去除率增加,这与图 6 所示单独臭氧的结果相一致.锐钛矿型二氧化钛的等电点一般为 3~6,pH 值高于 pH_{zpc} 时催化剂表面带负电,此时不利于硝基苯在催化剂表面的吸附氧化.因此,pH 值的升高同时引起对臭氧氧化硝基苯正负两方面的作用,在某一 pH 值附近应具有最佳的硝基苯去除率.由图 6 可见,实验结果与理论相符,pH = 10 附近为最佳的反应条件.



TiO₂/陶粒(700℃)10 g, 硝基苯初始浓度 60.10 μg/L,
水量 1.5 L, 反应 10 min, 室温 23℃

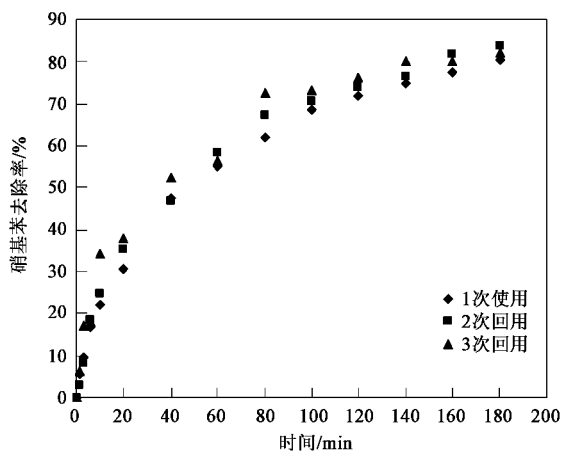
图 6 不同 pH 值对硝基苯降解的影响

Fig.6 Effect of pH on degradation rate of nitrobenzene

2.6 催化剂重复使用对硝基苯去除率的影响

图 7 为催化剂重复使用的催化氧化效果,可见第 1 次使用的催化剂在 180 min 时达到硝基苯 82.248% 的去除率,催化剂 2 次和 3 次重复使用时,臭氧的催化氧化硝基苯的效果未见降低,在 180 min

时对硝基苯的去除率分别为 83.655% 和 82.248%。实验表明 TiO_2 负载于陶粒上 700℃ 烧结后负载牢固,反复使用催化性能良好,受使用次数的影响不大,具有实际使用的必要条件。



TiO_2 /陶粒(700℃)10 g, 硝基苯初始浓度 60.10 $\mu\text{g/L}$,
水量 1.5 L, 反应时间 180 min, 室温 23℃

图 7 硝基苯随时间的降解率

Fig.7 Degradation rate of nitrobenzene to reacting time

3 结论

(1) TiO_2 /陶粒具有较好的催化臭氧化硝基苯的能力,最佳烧结温度为 700℃,通过 SEM 观测可见,700℃ 烧结后的陶粒表面有明显的二氧化钛负载,且通过反复回用实验证明具有良好的稳定性。

(2) 在催化过程中添加羟基自由基抑制剂叔丁醇,随着叔丁醇浓度的增加,硝基苯的去除率明显随之降低,说明在二氧化钛催化臭氧化硝基苯的过程中,主要的氧化剂为臭氧链式分解产生的羟基自由基,且通过对数图可知此催化反应为一级反应。

(3) 参与氧化反应的羟基自由基的量对硝基苯的氧化起关键性的作用,硝基苯的去除率受到催化

剂投量、pH 值的影响,随着催化剂投量的增大,硝基苯的去除率也随之增大,但不呈线性相关,催化剂的投量存在一个最佳的经济投量。由于 O_3 的链分解反应和催化剂等电点的影响,最佳 pH 值为 10 左右。

参考文献:

- [1] María-José López-Muñoz, Rafael van Grieken, José Aguado, *et al.* Role of the support on the activity of silica-supported TiO_2 photocatalysts: Structure of the TiO_2 /SBA-15 photocatalysts [J]. *Catalysis Today*, 2005, **101**(3-4): 307 ~ 314.
- [2] Pophal C, Kameda F, Hoshino K, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO_2 - Al_2O_3 supported sulfided molybdenum catalyst [J]. *Catalysis Today*, 1997, **39**(1-2): 21 ~ 32.
- [3] Beltran F J, Rivas F J, de-Espinosa R M. A TiO_2 / Al_2O_3 catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2004, **47**(2): 101 ~ 109.
- [4] 方送生, 蒋引珊, 王玉洁, 等. 天然斜发沸石负载 TiO_2 的光催化性能 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(4): 113 ~ 116.
- [5] Anandan S, Yoon M. Photo catalytic activities of the nano-sized TiO_2 -supported Y-zeolites [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, **4**(1): 5 ~ 18.
- [6] Hsien Y H, Chang C F, Chen Y H, *et al.* Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO_2 supported on molecular sieves [J]. *Applied Catalysis Environment*, 2001, **31**(3): 241 ~ 249.
- [7] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* Catalytic Ozonation with Supported Titanium Dioxide, the Stability of Catalyst in Water [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2000, **22**(2): 185 ~ 193.
- [8] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* TiO_2 -catalysed Ozonation of Raw Ebro River Water [J]. *Water Research*, 2000, **34**(5): 1525 ~ 1532.
- [9] Allemann H, Delouane B, Paillard H, *et al.* Comparative Efficiency of Three Systems (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and O_3/TiO_2) for the Oxidation of Natural Organic Matter in Water [J]. *Ozone Science & Engineering*, 1994, **15**(5): 419 ~ 432.
- [10] 张涛, 陈忠林, 马军, 等. 水合氧化铁催化臭氧化去除水中痕量硝基苯 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 43 ~ 47.