非均相催化臭氧化除污染技术机理印证

赵 a^{1} ,孙志忠²,刘正乾¹,杨忆新¹,马 军¹

(1.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090, zhao lei999999@126 com; 2 黑龙江大学 化学化工与材料学院,哈尔滨 150080)

摘 要:为印证非均相催化臭氧化工艺的机理,对比不同反应体系硝基苯的降解.使用 ESR、GC/MS和 IC检测体系中 HO 的引发和氧化产物.结果证实单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧化对硝基苯的降解均遵循 HO 氧化机理;与单独臭氧氧化相比,蜂窝陶瓷催化臭氧化产生较高质量浓度的 HO ,引起 TOC去除效果的明显升高;2个体系对硝基苯的降解都生成了中间产物.催化臭氧化去除水中硝基苯的中间产物主要含有硝基苯酚、硝基苯多酚和小分子有机酸,初步提出 HO 氧化硝基苯的可能降解路径.

关键词:蜂窝陶瓷;催化臭氧化;降解;硝基苯;HO;;TOC;ESR

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0367 - 6234(2009)04 - 0062 - 05

Mechan ism confirmation of heterogeneous catalytic ozonation by ceramic honeycomb for the removal of organic compound in aqueous solution

ZHAO Lei', SUN Zhi-zhong², LU Zheng-qian¹, YANG Yi-xin¹, MA Jun¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhaolei999999@126.com; 2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: To confirm the mechanism of heterogeneous catalytic ozonation, experiments were performed to compare the degradation of nitrobenzene in different systems. The initiation of HO^{\circ} and oxidation intermediates were determined by ESR, GC/MS and **C**. The experimental results indicated that the degradation of nitrobenzene in aqueous solution followed the oxidation mechanism of HO^{\circ} in both the processes of ozonation alone and the ceramic honeycomb catalytic ozonation. Comparing with the ozonation system alone, the process of ceramic honeycomb catalytic ozonation could initiate higher concentration of HO^{\circ}, leading to the obvious increase in TOC removal. It was found that some intermediates were formed respectively during the decomposition of nitrobenzene in both the processes of ozonation alone and ceramic honeycomb catalytic ozonation. The results of GC/MS and **C** analysis indicated that the major intermediates were nitrophenols, multi - hydroxy derivatives and low molecular weight organic acids. Phenol, hydroquinone, benzoquinone and nitrate ion were also detected as intermediates. A general reaction pathway for the degradation of nitrobenzene involving intermediates was proposed.

Key words: ceramic honeycomb; catalytic ozonation; degradation; nitrobenzene; HO⁺; TOC; ESR

硝基苯是重要的化工原料与中间体,在水中 有一定的溶解度,造成的水体污染会持续相当长

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (50378028);中国博士后 科学基金资助项目 (20080440130). 作者简介:赵 雷 (1976—),男,博士研究生;

马 军 (1962—),男,特聘教授,博士生导师.

的时间^[1]. 苯的硝基衍生物也多为重要的环境污 染物,在第二松花江中可检出数十种^[2],是松花 江中主要有机污染物,其中有些化合物已被美国 环保局列为优先监测污染物,这些污染物在水体 中的存在会对人类健康构成威胁^[3]. 近年来,研 究各种高级氧化技术,如臭氧 /活性炭系列^[4]、臭 氧 /二氧化钛^[5]和臭氧 /水合氧化铁^[6]等去除水

收稿日期: 2007 - 06 - 05.

中微量硝基苯的报导相继出现.

本实验证实蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中硝 基苯的机理,考察氧化过程中总有机碳(TOC)的 去除效果,检测了蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中 硝基苯的中间产物,探讨硝基苯的降解路径.

1 实 验

1.1 实验材料

制取臭氧的原料为纯氧(99.99%),由 XFZ - 5型臭氧发生器产生.硝基苯为重蒸处理的分 析纯试剂(北京化工厂),纯度 99.80%,采用蒸馏 水配制原水,硝基苯在原水中的初始质量浓度为 50 µg/L,采用 GC - 14C气相色谱仪(日本岛津制 作所)测定硝基苯的含量.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 / cm²,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.

实验所用的容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,然后再用自来水和蒸馏水依次洗涤.非容量玻璃仪器在经上述处理后再在 400 下高温处理过夜.实验用其他药品均为分析纯试剂.

1.2 实验方法

实验工艺流程如图 1所示.接触反应器由不 锈钢制成,内径 50 mm,高 1850 mm,有效容积 3L.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)将已配好的初始质量浓度为 50 µg/L的硝基 苯原水 3L通入反应器中,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,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 10 min,取样前在样品瓶中滴入浓度为 0.025 mol/L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 .

1.3 分析方法

1.3.1 HO 的检测

使用电子自旋共振 (Bruker ER 200D - SRC, ESR)波谱仪测定 HO⁻,用 DMPO (5,5 - dimethyl - 1 - pyrroline - N - oxide)作为标记物.操作条件 为:中心磁场强度,3480.00 G;扫场宽度, 100.00 G;时间常数,128 s;扫场时间,4 min;微波 功率,4.00 mW;微波频率(),9.751000 GHz;调 制幅度,10⁻⁴ T;g因子,2.0028。

1.3.2 TOC的检测

采用带自动进样器的 TOC - Vcpn (P/N 638 - 91062 - 33,日本岛津制作所)总有机碳分析仪 测定,该体系装配高灵敏度的 ND R 和样品燃烧 系统,可准确检测 10 μg/L以下的 TOC.

1.3.3 降解中间产物的测定

利用色谱 - 质谱联机定性地分析水中有机物的种类,由于水样中有机物的质量浓度较低,必须进行富集、浓缩处理后才可以分析检测.采用 HPD - 600, HPD - 300和 HPD - 1003种大孔树脂装填玻璃富集柱 (1.5 cm ×12 cm),大孔树脂先用乙醇浸泡 4 h,再用蒸馏水淋洗乙醇.水样以 2 mL/min的流速通过富集柱,然后用高纯氮气吹干富集柱后洗脱,以色谱纯级的丙酮和三氯甲烷各 75 mL淋洗大孔树脂,加入无水 Na₂ SO₄ 对洗脱液脱水,最后使用 K - D浓缩器浓缩洗脱液至 1 mL.测试样品前加入一滴色谱纯级甲醇,采用三氟化硼/乙醚作催化剂,酯化后以分析水样中羧酸类中间产物.

检测仪器采用 GC MS (6890N GC / 5973MS), 分析条件:程序升温,初温 60 ,进样 2 min后以 5 /min的速度升温到 270 ,汽化室温度 180 ,载气为高纯氦气,气流量 1 mL /min 质谱 条件:离子源电子轰击能量为 70 eV,扫描范围为 40~350 M / z,扫描电压为 1.60 kV. 有机物的鉴 别分析采用标准 N IST107和 N IST21.

使用离子色谱 (IC)通过外标法比较组分的 保留时间检测溶液中的 NO₃ 和部分有机酸.

2 结果与讨论

关于蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中硝基苯的 去除效果^[7]、影响因素^[8]和反应动力学^[9],以及 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 已有报导^[10],但研究也只能初步推断反应机理. 本文使用 ESR 直接检测反应过程中的 HO⁺,印证 了降解机理.

2.1 不同氧化体系下 HO 的检测

实验在反应温度 20 ,溶液初始 pH = 6.87, DMPO浓度 100 mmol/L的条件下,检测了单独臭 氧氧化和臭氧 蜂窝陶瓷催化氧化体系的 DMPO - OH加成产物的信号强度,结果如图 2所示.



图 2 不同氧化体系下 DMPO - OH加成物信号强度的比较

结果表明:10 min内单独臭氧氧化和臭氧 蜂 窝陶瓷催化氧化体系均得到了特征性四重分裂 峰,峰高比 1 2 2 1,其超精细结构常数为: N = 1.49 mT, H = 1.49 mT,这些参数与文献 [11]中 记载的 DMPO - OH 加成产物的谱图特征 峰相同,通过这个谱图可以确认,ESR所检测到 的自由基是 HO.由此可以进一步证明,在单独 臭氧氧化和臭氧,蜂窝陶瓷催化氧化体系中的确 产生了 HO.从分裂峰的强度可以看出,单独臭 氧体系比臭氧,蜂窝陶瓷催化氧化体系的峰强度 弱,这也意味着在蜂窝陶瓷催化体系产生的 HO 的浓度比单独臭氧体系高,这一结论也与先前报 导的蜂窝陶瓷催化臭氧化比单独臭氧氧化对硝基 苯的去除率高的结果相一致,充分证明了单独臭 氧氧化和臭氧,蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的降解遵 循 HO⁻氧化机理.

臭氧在水中的变化很复杂,一般认为臭氧在 水溶液中与污染物的作用主要有两种途径:一种 是臭氧分子与污染物间的直接氧化作用;另一种 是臭氧被分解后产生 HO⁻,间接地与水中污染物 的作用^[12],这种间接作用是非选择性的,自由基 具有极强的氧化活性,可与水中多种有机物反应. 臭氧的这种化学性质取决于臭氧分子的结构,臭 氧分子的共振结构具有的极化形式如图 3所示.

因此,臭氧分子在水中很不稳定,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, 并通过一系列的自由基链反应引发 HO^{-[13]}.而 且水溶液的温度和 pH 的影响至关重要,即在 pH6.87和温度 20 ±1 的实验条件下,单独臭氧 氧化对硝基苯的降解主要来源于臭氧的自分解产 生的 HO^{-[7,10]}.对于臭氧 峰窝陶瓷氧化体系而 言,除了上述的影响之外还存在非均相表面的作 用.蜂窝陶瓷催化剂含有碱性氧化物 MgO 及酸性 氧化物 Al₂O₃和 SO₂,在其表面存在金属离子 Lew is 酸位和表面羟基. 当催化剂在水溶液中进行 催化臭氧化反应时,Lewis酸位也优先与水配位而 使水离解形成表面羟基,臭氧又进一步与表面羟 基形成配位键和氢键,而后经由—HO2、O3 和 HO3 等活性物质生成 HO .即非均相表面的存 在增加了单位时间内引发 HO 的量,加速了硝基 苯的降解效率^[7]





2.2 不同氧化体系下 TOC的去除效果

考察了单独臭氧氧化和臭氧 /蜂窝陶瓷氧化 对硝基苯降解过程中 TOC的去除情况,比较了硝 基苯和 TOC的去除率,结果如图 4所示.

由图 4可见:在相同的臭氧投量下,反应 10 m in内,单独臭氧氧化对硝基苯 TOC的去除 率为 16.7%,臭氧 蜂窝陶瓷氧化对硝基苯的 TOC去除率为 42.8%,比单独臭氧氧化体系提 高了 26.1%,可见蜂窝陶瓷催化剂显著增加了 臭氧氧化的效果,而且对硝基苯具有良好的矿 化能力.从图 4还可以看出,臭氧 峰窝陶瓷催 化氧化体系对硝基苯的去除率为 55.7%,对 TOC的去除率为 42.8%,而单独臭氧氧化体系 对硝基苯的去除率为 40.3%,对 TOC的去除 率为 16.7%,即 2种工艺中 TOC的去除率都 要低于硝基苯去除率.由此说明:2个体系对有 机物硝基苯都不能完全氧化生成二氧化碳和 水,即彻底无机化,而是有部分生成了中间产 物,但蜂窝陶瓷催化臭氧化体系对硝基苯的矿 化度明显高于单独臭氧氧化.





2.3 蜂窝陶瓷催化臭氧化去除水中硝基苯的降 解路径

通过产物富集,采用 GC/MS对单独臭氧氧化 和臭氧 蜂窝陶瓷催化氧化对硝基苯降解产物进 行分析,同时采用 IC通过外标法比较组分的保留 时间,检测反应液中的 NO₃、顺丁烯二酸和草 酸.结果表明:由于单独臭氧氧化和臭氧 蜂窝陶 瓷氧化对硝基苯的降解都遵循 HO 氧化机理,2 个体系对硝基苯的降解产物种类基本相同,但在 含量上有区别.降解产物主要有 3类:硝基苯酚 类、硝基苯多酚类和小分子有机酸类.单独臭氧氧 化体系中酚类有机物所占的比例较大,而小分子 有机酸的含量低;在蜂窝陶瓷催化臭氧化体系中 酚类的含量降低,而小分子有机酸的含量明显增 加,该结果和 TOC的去除规律相吻合.单独臭氧 氧化对硝基苯的 TOC去除率较低,降解产物中酚 类含量高,说明单独臭氧氧化把硝基苯大部分氧 化成了酚类的中间产物,矿化程度较低;而蜂窝陶 瓷催化臭氧化体系中,TOC的去除率较高,酚类 含量明显降低,小分子有机酸的含量增加,说明催 化剂的存在有利于硝基苯的彻底矿化.

臭氧作为较强的氧化剂其氧化还原电位 E^0 = 2.07 V,而 HO 的氧化还原电位 E^0 = 2.80 V^[14], 是更强的氧化剂,硝基苯与臭氧的反应速率常数 为 (0.09 ±0.02) L/(mol·s)^[12],与 HO 的反应 速率常数为 2.2 ×10⁸ L/(mol·s)^[15],结合 ESR 检测结果可以充分证明 HO 在硝基苯的降解过 程中起决定性作用.

由 GC/MS和 IC的分析结果可推测催化臭氧 化去除水中硝基苯的降解路径如图 5所示.





由图 5可知,在硝基苯的降解反应过程中,首 先,HO[·]可以通过亲电加成反应进攻带有硝基的 苯环,使苯环羟基化.当反应发生在 -, -和 -位时,相应地会得到邻硝基苯酚、间硝基苯酚 和对硝基苯酚^[16],从检测结果来看,该反应中主 要生成对硝基苯酚和间硝基苯酚,而邻硝基苯酚 含量很低.而下一步反应的活性位则由苯环上的 —OH和—NO₂这两个取代基团的性质来决定.

苯环上的酚羟基对于亲电子的芳香族取代物 来说具有供电子效应,而硝基则具有吸电子效应. 具有供电子效应的取代基团会增加其邻位和对位 的电子云密度,而具有吸电子效应的取代基团会 使苯环发生很强的钝化,且具有间位定位效应. 当—OH和—NO2这两个取代基团共同存在时, 则酚羟基的供电子效应起决定性作用,亲电进攻 会优先发生在其邻位和对位^[17].在这种情况下, 对硝基苯酚和间硝基苯酚会进一步被 HO 进攻 而发生亲电加成反应,生成 4 - 硝基 - 1,2 - 邻苯 二酚;邻硝基苯酚也会同 HO 发生亲电加成反 应,生成 2 - 硝基 - 1,4 - 对苯二酚^[17]. HO 会将 4 - 硝基 - 1,2 - 邻苯二酚继续氧化成 3,4,5 - 三 羟基硝基苯,而将 2 - 硝基 - 1,4 - 对苯二酚氧化 成 2,3,5 - 三羟基硝基苯. 随着反应进行,由于 3, 4,5 - 三羟基硝基苯和 2,3,5 - 三羟基硝基苯分 子中含有了更多活性较高的酚羟基,因而更容易 进一步羟基化形成 2,3,4,5 - 四羟基硝基苯. 与 硝基苯相比,这些多羟基化的中间产物则更容易 被 HO⁻氧化开环生成小分子有机酸,即丙二酸、 顺丁烯二酸、乙酸和草酸,它们会进一步矿化为 CO₂和 H₂O,而硝基可通过脱硝作用被氧化生成 硝酸根离子.

此外,HO 也可以进攻硝基苯分子中与硝基 相连的碳原子,通过脱硝和亲电加成生成苯酚;硝 基苯酚在自由基降解反应中,也可以先脱硝基生 成苯酚.苯酚进一步转化为对苯二酚.对苯二酚和 对苯醌能通过脱氢氧化和加氢还原作用相互转 化^[18],对苯二酚也能经 HO 氧化生成对苯醌^[19], 最后开环生成小分子有机酸.

通过对硝基苯氧化中间产物的确定及可能降解 路径的研究,可进一步印证硝基苯降解的 HO⁻氧化机 理.

3 结 论

1)使用 ESR检测了单独臭氧氧化和臭氧 /蜂 窝陶瓷催化氧化体系的 DMPO - OH加成产物的 信号强度,证实 2个体系对硝基苯的降解均遵循 HO^{*}氧化机理.

2) TOC去除率测试结果表明,蜂窝陶瓷催化臭氧 化体系对硝基苯的矿化度明显高于单独臭氧氧化.

3)由 GC/MS和 IC的分析结果提出了催化臭 氧化去除水中硝基苯的降解路径,降解产物包括 硝基苯酚、硝基苯多酚、苯酚、对苯二酚、对苯醌和 小分子有机酸等物质.

参考文献:

- [1] 赵静蕊. 苯与硝基苯的危害及其预防对策 [J]. 劳动保 护, 2006(1): 77 - 77.
- [2]许志义. 松花江系统有机污染物的现状 [J]. 环境科 学, 1990, 6: 29 - 33.
- [3]郎佩珍,龙风山,袁星.松花江中游(哨口—松花江村 段)水中有毒有机物污染研究[J].环境科学进展, 1993,1(6):47-55.
- [4]MA J, SUIM H, ZHANG T, et al Effect of pH on MnO_x/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. Water Res, 2005, 39: 779 - 786
- [5] YANG Y X, MA J, Q N Q D, *et al* Degradation of nitrobenzene by nano - TD₂ catalyzed ozonation [J]. J Mol

Catal A, 2007, 267: 41 - 48

- [6 张涛,陈忠林,马军,等.水合氧化铁催化臭氧氧化去除水 中痕量硝基苯 [J].环境科学,2004,25(4):43-47.
- [7] 孙志忠,赵雷,马军.改性蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中 微量的硝基苯 [J].环境科学,2005,26(6):84-88
- [8]孙志忠,赵雷,马军.水中本底成分对催化臭氧化分解 水中微量硝基苯的影响 [J].环境科学,2006,27(2): 285-289.
- [9]赵雷,马军,孙志忠,等.蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水 中微量硝基苯的动力学研究[J].环境科学,2007,28 (1):102-107.
- [10]赵雷,马军,孙志忠,等.蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水 中痕量硝基苯的机理研究 [J].环境科学,2007,28 (2):124-130.
- [11] UTSUM IH, HAKODA M, SH MBARA S, et al Active oxygen species generated during chlorination and ozonation [J]. Wat Sci Tech, 1994, 30: 91 - 99.
- [12] HO IGNÉ J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water Part I: Non - dissociating organic compounds[J]. Wat Res, 1983, 17: 173 - 185.
- [13] HO KNÉ J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processs[C] //The Handbook of Environmental Chemistry, vol 5 part C - Quality and Treatment of Drinking Water Springerverlag Berlin Heidelberg, 1998
- [14] 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.
- [15] HO KNÉ J, BADER H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions [J]. Water Research, 1976, 10: 377 - 386.
- [16]BHATKHANDE D S, PANGARKAR V G, BEENACK-ERSAA. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup [J]. Wat Res, 2003, 37: 1223 - 1230.
- [17] D IPAOLA A, AUGUGL ARO V, PALM ISANO L, et al Heterogeneous photocatalytic degradation of nitro-phenols[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 155: 207 214.
- [18] ENRIC B, EVA M, ROSER S, et al Aniline mineralization by AOP's Anodic oxidation, photocatalysis, electro -Fenton and photoelectro - Fenton processes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16: 31 - 42
- [19]MEHMETAO, JOSE P, PASCAL C, et al Complete destruction of p nitrophenol in aqueous medium by electro Fenton method [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 3474 3479.

· 66 ·