

二氧化铈催化分解水中臭氧的性能研究

王 群^{1,2}, 杨 一¹, 刘娟昉³, 马 军^{1,2}, 翟学东¹, 韩雅红², 韩帮军^{1,2}

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 城市水资源开发利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3 哈尔滨工程大学 基建处, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过静态试验, 初步探讨了 CeO_2 催化分解水中臭氧的机理, 并考察了温度、 H_2O_2 、 SO_4^{2-} 以及不同 CeO_2 投量对 CeO_2 催化分解臭氧的影响。结果表明, 相对于羟基氧化铁催化分解臭氧以及单独分解臭氧而言, 当以 CeO_2 为催化剂时, 在反应开始后的 1 min 内, 由于臭氧与 CeO_{2-x} 发生氧化还原反应, 臭氧分解速率非常快; CeO_2 抑制了 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系以及高温 (35 °C) 下臭氧的分解, 投加 SO_4^{2-} 后, 这种抑制作用逐渐消除; 增加 CeO_2 投量只加快了反应初期臭氧的分解, 之后臭氧浓度仍较稳定。

关键词: 臭氧; 分解; 二氧化铈; 催化; 羟基氧化铁

中图分类号: TU 991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)11-0130-03

Study on Ozone Decomposition Catalyzed by Cerium Dioxide

WANG Qun^{1,2}, YANG Yi¹, LIU Juan-fang³, MA Jun^{1,2}, ZHAIXue-dong¹,
HAN Ya-hong², HAN Bang-jun^{1,2}

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China; 2 National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090 China; 3 Department of Capital Construction, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract Static experiments were carried out to study the mechanism of ozone decomposition catalyzed by cerium dioxide, and to investigate the influences of temperature, hydrogen peroxide, sulfate and the dosage of cerium dioxide on the ozone decomposition. The results show that compared with ozone alone and the presence of iron oxyhydroxide, the decomposition rate of ozone by cerium dioxide is very fast within 1 min after beginning of reaction because of the oxidation-reduction reaction of ozone with CeO_{2-x} . Cerium dioxide inhibits the ozone decomposition at high temperature (35 °C) and $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ system. The inhibitory effect of cerium dioxide on the ozone decomposition is gradually eliminated after adding sulfate. Increasing the dosage of cerium dioxide can only accelerate ozone decomposition at the beginning of reaction, and the subsequent ozone concentration is stable.

Key words ozone; decomposition; cerium dioxide; catalysis; iron oxyhydroxide

CeO_2 是一种 N 型半导体, 具有独特的萤石型晶体结构, 每个金属阳离子被 8 个 O^{2-} 包围, 而每个

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07424-005)

O^{2-} 则由 4 个金属阳离子配位^[1]。 CaO_2 具有较强的氧化还原能力, Ca 很容易在 Ca^{4+}/Ca^{3+} 间转换, 具有较高的储氧和释氧能力, 经高温还原后, 很容易形成氧缺位。近年来, CaO_2 材料逐渐被人们重视并应用到很多领域, 如用于发光材料、催化剂、抛光粉、电子陶瓷、紫外吸收材料、耐辐射玻璃、汽车尾气净化催化剂、传感器、防腐涂层等^[2,3], 但应用于水处理中却鲜有报道。笔者对不同条件下 CaO_2 催化分解臭氧进行了研究, 考察了其催化分解臭氧的性能。

1 试验材料与方法

DHX-SS-1G 型臭氧发生器以纯氧为气源, 通过调节氧气流量及臭氧发生器档位控制臭氧量。

试验在外带水浴的 1 L 反应器中进行, 所有的溶液配水及反应液用水均采用 Milli-Q 超纯水。首先将超纯水加热到特定温度, 然后向超纯水中连续通入臭氧, 约 15 min 后停止并立即取样检测臭氧浓度, 此时的臭氧浓度即为初始臭氧浓度 C_0 ; 然后加入催化剂, 每隔一定时间取样检测臭氧浓度 C_t 。

臭氧浓度采用靛蓝法测定: 首先将 3.0 mL 靛蓝及 2.5 mL 缓冲溶液加入到 25 mL 比色管中, 然后用水样定容。当反应过程中使用了固体催化剂时, 水样需先用滤膜过滤, 然后再加入到比色管中。

CaO_2 制备: 将硝酸铈放入马福炉内, 在 450 °C 下煅烧 2 h 冷却后取出, 研磨待用。羟基氧化铁的制备见文献 [4, 5]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化臭氧分解的效果对比

在 pH 值为 5.6 温度为 17.4 °C、羟基氧化铁与 CaO_2 投量均为 100 mg/L 的条件下, 对比研究了羟基氧化铁和 CaO_2 催化分解臭氧的效果。

结果表明, 羟基氧化铁催化臭氧分解的速率较快, 反应 5 min 时, 臭氧已经分解了近 72%, 之后臭氧分解速率减缓; 当采用 CaO_2 催化分解臭氧时, 在初始 1 min 内分解速率较快, 之后臭氧浓度随时间略有上升后又逐渐下降, 反应 10 min 后臭氧浓度随时间的变化很小, 反应 30 min 时, CaO_2 催化臭氧分解与单独臭氧分解的分解量相差不大。

羟基氧化铁催化 O_3 分解的速率较快, 是因为羟基氧化铁在催化臭氧分解时产生了羟基自由基, 而羟基自由基促进了臭氧分解。由文献 [4, 5] 可知, 臭氧与羟基自由基的反应速率非常快, 由于超纯水中能够捕获自由基的物质 (如有机物、碳酸盐等) 很

少, 当没有外加物质时, 臭氧量远大于原水中自由基捕获剂的量, 自由基主要与臭氧反应而被消耗, 也使得臭氧浓度降低。

CaO_2 催化臭氧分解时, 在反应 1 min 内分解速率较快, 这是由于在烧制过程中, CaO_2 在高温下被还原而失去大量氧, 形成晶格氧缺失, 此时其主要以 CaO_{2-x} 形式存在, 且此时其表面电子云密度较大。当遇到臭氧时, 臭氧首先从 CaO_{2-x} 得到电子发生氧化还原反应, 从而促进了臭氧分解, 臭氧浓度快速降低。随后臭氧浓度略有升高, 可能是由于 CaO_2 表面吸附了一定的臭氧, 当其重新回到水中时, 其表面吸附的 O_3 重新溶入水中, 从而使臭氧浓度升高。通过进一步试验可知, CaO_2 对臭氧的吸附量相对较少。随后, 由于臭氧单独分解相对较慢, 并且被氧化后的 CaO_2 表面电子云密度大幅降低, 其对水中 HO_2^- 、 O_2^- 等含氧负离子有较强的吸附能力, 使得自由基的生成量降低, 臭氧分解速率减慢。

2.2 温度对 CaO_2 分解 O_3 的影响

在 pH 值为 5.6、 CaO_2 投量为 100 mg/L 反应时间为 30 min 的条件下, 控制温度分别为 17.4、35 °C, 考察温度对 CaO_2 催化 O_3 分解的影响。结果表明, 当臭氧单独分解时, 35 °C 时的分解速率较 17.4 °C 时的快, 反应完成时臭氧分解了近 55%; 与单独臭氧分解相比, 加入 CaO_2 后, 温度的升高并没有加快臭氧的分解。这是因为, 在 35 °C 下 CaO_2 仍然吸附了水中的一些含氧负离子, 且这些含氧负离子并没有解吸。虽然表面吸附氧较晶格氧的键能低, 但由 CaO_2 的氧程序升温脱附情况可知, CaO_2 表面的吸附氧在 35 °C 时很难脱附, 即吸附的含氧负离子很难从 CaO_2 上脱落, 故此时自由基的产生量较少, 臭氧分解较慢。

2.3 H_2O_2 对 CaO_2 催化 O_3 分解的影响

当在溶液中加入 H_2O_2 后, 由于 H_2O_2 在水中很容易水解 ($H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$) 生成 HO_2^- , 而 HO_2^- 会促进臭氧分解产生羟基自由基, 从而使臭氧分解速率大幅提高。在 pH 值为 5.6 温度为 17.4 °C、 CaO_2 投量为 100 mg/L 的条件下, 笔者考察了 H_2O_2 对 CaO_2 催化 O_3 分解的影响, 结果见图 1。

由图 1 可知, 投加 H_2O_2 后, O_3 的分解速度大幅提高; 但在 $O_3 + H_2O_2$ 体系中加入 CaO_2 后, 臭氧的分解速度在初始 1 min 内快于 $O_3 + H_2O_2$ 体系的臭氧分解速度, 原因如下: 臭氧与 CaO_{2-x} 发生氧化还

原反应; H_2O_2 催化臭氧分解; CeO_2 表面吸附少量 O_3 。在 2~5 min 时, 水中的 O_3 浓度略有增加, 这可能是由于部分 CeO_2 吸附的 O_3 解吸进入水体的缘故。随后臭氧浓度变化很小, 原因与 2.1 节相似。

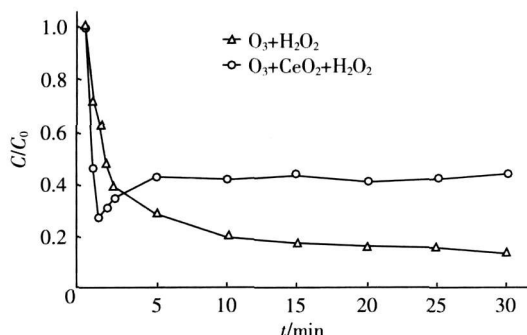


图 1 H_2O_2 对 CeO_2 催化臭氧分解的影响

Fig. 1 Effect of hydrogen peroxide on ozone decomposition catalyzed by cerium dioxide

2.4 SO_4^{2-} 对 CeO_2 催化 O_3 分解的影响

当 pH 值为 5.6 温度为 17.4℃、 CeO_2 投量为 100 mg/L 时, 考察了 SO_4^{2-} 对 CeO_2 催化 O_3 分解的影响。结果表明, 加入 SO_4^{2-} 后, 臭氧的分解速度较 $\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系快得多, 但较 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系慢。原因可能是: SO_4^{2-} 与 CeO_2 之间有很强的络合能力, SO_4^{2-} 抑制了 HO_2^- 、 O_2^- 等含氧负离子在 CeO_2 表面的吸附, 使得液相生成羟基自由基的速率加快, 从而加快了水中臭氧的分解。

2.5 CeO_2 投量对 O_3 分解的影响

当 pH 值为 5.6 温度为 17.4℃ 时, 控制 CeO_2 投量分别为 100、500 mg/L, 考察 CeO_2 投量对 O_3 分解的影响, 结果见图 2。

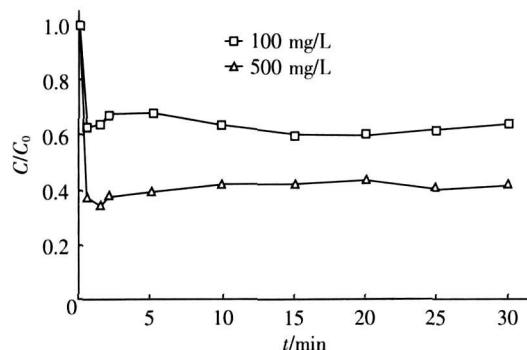


图 2 二氧化铈投量对臭氧分解的影响

Fig. 2 Effect of cerium dioxide dosage on ozone decomposition

由图 2 可知, 当 CeO_2 投量为 500 mg/L 时, 在初始 1 min 内, 臭氧分解较快; 随后, 臭氧浓度的变化

与投加 100 mg/L CeO_2 时的变化规律相似。可见, CeO_2 投量的变化只影响了初期臭氧的分解, 使得初期臭氧分解速率加快。

3 结论

① 相对于羟基氧化铁催化臭氧分解以及单独臭氧分解来说, 当以 CeO_2 为催化剂时, 在初始 1 min 内臭氧浓度快速下降, 这可能是由于臭氧与 CeO_{2-x} 发生了氧化还原反应; 当反应了 10~30 min 时, 水中臭氧浓度几乎没什么变化, 这可能是由于 CeO_2 表面吸附了 HO_2^- 、 O_2^- 等含氧负离子, 使得羟基自由基的生成速率减慢的缘故。

② 升高温度只加快了单独臭氧分解的速率, 30 min 时, CeO_2 催化臭氧分解率比单独臭氧分解率低近 22%。

③ CeO_2 抑制了 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系下的臭氧分解, 投加 SO_4^{2-} 后, CeO_2 的抑制作用逐渐消除。

④ 增加 CeO_2 投量只加快了反应初期 (初始 1 min 内) 臭氧的分解速率, 之后臭氧浓度变化不明显。

参考文献

- [1] 王毓娟, 揭雪飞, 董新法, 等. CeO_2 在氧化催化反应中的作用 [J]. 电源技术, 2002, 26(1): 43-46
- [2] 陈汝芬. 纳米 CeO_2 的制备方法及应用研究进展 [J]. 纳米材料与结构, 2005 (8): 356-360
- [3] Krishna K, Bueno-López A, Makkee M, et al. Potential rare earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation I. Characterization and catalytic activity with O_2 [J]. Appl Catal B Environ, 2007, 75(10): 189-200
- [4] 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨 [J]. 环境科学, 2005, 26(2): 78-82
- [5] 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.
- [6] von Gunten U. Ozonation of drinking water Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Res, 2003, 37(7): 1443-1467.

E-mail majunhi@163.com

通讯作者: 马军

收稿日期: 2009-11-20