

活性炭催化臭氧氧化水中有机污染物的研究进展

刘正乾¹, 胡文斐², 杨文花³, 马 军³, 章北平¹

(1 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074 2 中国轻工业武汉设计工程有限责任公司, 湖北 武汉 430060 3 哈尔滨工业大学 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)

摘 要: 介绍了活性炭作为催化剂催化臭氧氧化去除水中有机污染物的研究现状, 对影响活性炭催化活性的关键因素、活性炭在反应前后表面性质的变化以及这种变化对其催化活性的影响进行了总结和分析, 并阐述了活性炭催化臭氧氧化降解有机物的反应机理, 最后对活性炭催化臭氧氧化的发展趋势进行了展望。

关键词: 活性炭; 催化臭氧氧化; 有机污染物处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2010)04-0006-05

Activated Carbon Catalytic Ozonation for Removal of Organic Pollutants from Water

LU Zheng-qian¹, HU Wen-fei², YANG Wen-hua³, MA Jun³, ZHANG Beiping¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074 China; 2 China Light Industry Wuhan Design Engineering Co Ltd., Wuhan 430060 China; 3 National Engineering Research Center of Urban Water Resources Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China)

Abstract The present research status of activated carbon (as catalyst) catalytic ozonation for removal of organic pollutants from water is introduced. The key factors affecting the catalytic activity, the change in surface property of activated carbon before and after reaction and the influence of this change on its performance are summarized and analyzed. The reaction mechanism of activated carbon catalytic ozonation is expounded. The development trend of activated carbon catalytic ozonation is prospected.

Key words activated carbon; catalytic ozonation; organic pollutant treatment

臭氧氧化技术在水处理中得到了广泛应用, 然而单独臭氧氧化存在的一些缺点, 如臭氧同某些有机物反应速度慢、臭氧利用效率低和很多情况下不能将有机物彻底氧化等, 限制了臭氧氧化技术的进一步应用^[1]。非均相催化臭氧氧化技术可以有效克服这些缺点, 近年来引起了国内外学者的广泛关注。在非均相催化臭氧氧化技术中, 早期研究的催

化剂大多集中在过渡金属氧化物 (MnO_2 , TiO_2 , Co_3O_4 等) 上^[1]。尽管活性炭 (Activated Carbon, AC) 作为微生物的载体已经被广泛用于臭氧—生物活性炭工艺中^[2-3], 但是以 AC 作为催化剂在臭氧氧化体系中的研究相对较少。自从 Jans 和 Hoigné 发现水溶液中 AC 是一种加速臭氧分解并生成 $\cdot\text{OH}$ 的促进剂后, AC 作为催化剂被越来越多的研

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2006AA06Z306); 中国博士后基金资助项目 (20090451055)

究者应用到催化臭氧氧化系统中, 并在实际的水处理中得到应用。

1 研究现状

1.1 AC与金属氧化物催化活性的比较

钴氧化物、铁氧化物及 TiO_2 等氧化物在催化臭氧氧化过程中表现出很好的催化活性^[1]。在 AC 催化臭氧氧化早期的研究中, 一些研究者对这些金属氧化物与 AC 的催化活性进行了比较。Beltrán 等考察了 AC 和几种金属氧化物催化臭氧氧化去除苯酚的能力, 研究指出, 从对 TOC 的去除来看, AC 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性相当, 略小于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, 但金属催化剂在反应过程中均有金属离子溶出^[4]。对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SD}_2$ 和 AC 催化臭氧氧化处理几种染料废水的研究表明, 金属催化剂只有在酸性条件下才具有较高的催化活性, 而 AC 不论是在酸性还是在碱性条件下均有很好的催化活性^[5]。

1.2 AC催化臭氧氧化水中的有机污染物

表 1 列出了 AC 催化臭氧氧化对部分目标有机物的降解效果^[6~12], 并与单独臭氧氧化进行了比较。不论是对目标物的降解还是对 TOC 的去除, AC 催化臭氧氧化的效果都明显好于单独臭氧氧化, 而且 AC 的存在还能提高臭氧的利用效率^[8], 有效消除了有机物的遗传毒性作用^[7]。

O_3 与 AC 组合催化工艺不仅能有效去除实验室配水中的目标有机物, 而且对受污染的地下水和地表水中的微量有机污染物同样也能达到很好的去除效果。Kaptijn 采用含有 AC 的催化剂构建了 Ecorclear 工艺, 并将该工艺用于受污染地下水的处理。结果表明, 在 $1.7 \text{ kgO}_3/\text{kg}\Delta\text{COD}$ 的 O_3 投量下, 70 min 内对地下水中微量三氯乙烷、三氯乙烯和带苯环类物质都能达到 99% 的去除率, 对 COD 的去除率也达到了 75%。Sánchez-Pob 等^[13]的研究表明在超纯水体系中 AC 的投加可使臭氧氧化的 R_{et} (O_3 转化为 $\cdot\text{OH}$ 的效率) 增加 3~5 倍, 而对 Zurich 湖水来说, AC 的投加使得 R_{et} 值增加了 39 倍, 这意味着在实际水体中 AC 催化剂能更有效地将 O_3 转化为 $\cdot\text{OH}$, 因而更加有利于 O_3 难以氧化的有机物被去除。用 AC 作催化剂对奥里油脱水加工过程中产生的高浓度有机废水的催化臭氧氧化结果显示, 对 COD 的去除率可从单独 O_3 氧化的不到 10% 提高到 60% 左右, 而且 O_3 的利用效率也得到了明显提

高^[14]。

表 1 AC 催化臭氧氧化对一些有机物的去除效果

Tab 1 Removal of some organic compounds by AC catalytic ozonation

目标物	对有机物去除效果的评价
苯甲酸、对氯苯甲酸和乙酸钠	AC 能提高这 3 种有机物的 O_3 氧化降解速率, 且 AC 的促进作用与有机物种类有关, 对与 O_3 反应速率越小的有机物其作用越显著 ^[6]
萘磺酸	O_3 氧化的产物仍然具有一定的遗传毒性作用, 而 AC 催化臭氧氧化的产物则没有遗传毒性作用 ^[7]
丙酮酸	O_3/AC 对丙酮酸和 TOC 的去除率分别为 82% 和 67%, 而相同条件下的 O_3 氧化只能达到 9% 和 5%; 且 AC 能提高 O_3 利用效率 ^[8]
苯并噻唑	O_3 氧化和 AC 吸附的一级反应动力学常数分别仅为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 而 O_3/AC 则可达到 $3.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ^[9]
酸性蓝 9 活性蓝 19 等	AC 和 O_3 有很强的协同作用, AC 不仅是吸附剂还是催化剂, 同时 O_3 还可以对 AC 进行原位再生 ^[10]
十二烷基苯磺酸钠	O_3 和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化对十二烷基苯磺酸钠的去除率只有 18% 和 30%, 而 O_3/AC 对其去除率则高达 70% ^[11]
酸性蓝 113 活性红 241 和碱性红 14	单独的 O_3 氧化和 AC 吸附对染料的脱色和 TOC 去除效果均较差, O_3/AC 氧化工艺可取得较高的脱色率和 TOC 去除率 ^[12]

1.3 负载金属氧化物的活性炭催化活性

在有关 AC 催化臭氧氧化的研究中, 通常直接采用 AC 作为催化剂, 但也有些研究者将 AC 用作催化剂载体, 在其上负载 Mn 、 Fe 、 Ti 、 Ni 、 Co 和 Ce 等金属氧化物作为催化剂, 进一步提高其催化活性。Ma 等^[15]在 AC 上负载 Mn 得到 MnO_x/AC 催化剂, 在 10 min 能去除 49.9% 的硝基苯, 而 O_3 和 O_3/AC 对硝基苯的去除率却只有 16.4% 和 25.8%。吴桂萍等^[16]在 TiO_2/AC 催化臭氧氧化降解苯酚的研究中也发现 TiO_2 的负载使得 AC 的催化活性进一步得到提高。近几年来, 关于 AC 负载金属氧化物催化臭氧氧化的研究不断增多。Li 等^[17]在催化臭氧氧化降解对氯苯甲酸的研究中发现, Ni 的负载明显提高了 AC 对 TOC 的去除率。Faria 等^[18]开展了 AC 负载 Mn 、 Co 、 Ce 、 Mn-Ce 和 Co-Ce 金属氧化物催化臭氧氧化降解苯胺、对氨基苯磺酸和酸性蓝 113 的研究, 从三种目标物的降解效果来看 $\text{Mn-Ce}/\text{AC}$ 催化

剂的活性较高。

2 影响活性炭催化臭氧氧化活性的因素

AC在催化臭氧氧化系统中只是一种性能优良的催化剂,但在研究中也发现不同的AC其催化活性差异很大。因而一些研究者对AC催化剂的物理性质、结构、杂质成分以及表面化学性质与其催化活性之间的关系进行了探讨,研究结果如表2所示^[19~23]。

表 2 影响 AC 催化臭氧氧化活性的因素

Tab 2 Factors affecting catalytic activity of AC in ozonation

目标物	研究手段	影响 AC 催化臭氧氧化活性的因素
1, 3, 6-三磺基萘磺酸	几种不同性质的 AC	pH_{PZC} 呈碱性的 AC 具有更高的催化活性, AC 基面的 π 电子和表面的碱性基团在反应过程中起主要作用;具有丰富大孔结构的 AC 能减少扩散问题,有利于 O_3 到达 AC 的表面活性点; AC 含有的金属成分也能提高其催化活性 ^[19]
1, 3, 6-三磺基萘磺酸	对 AC 进行不同时间的气相 O_3 氧化预处理	O_3 对 AC 的预处理会使其表面的碱性官能团转化为酸性官能团,降低其 pH_{PZC} , 进而降低其催化臭氧氧化降解 1, 3, 6-三磺基萘磺酸的反应速率和 TOC 的降解速率 ^[20]
1, 3, 6-三磺基萘磺酸	高温高压下对 AC 碱性改性	AC 的催化活性随其表面碱性的增加而提高, 改性 AC 的高催化活性可能还与其改性后具有较大的比表面积和较高的中孔和大孔体积有关, 这些变化有利于 O_3 在 AC 表面的传质过程 ^[21]
苯胺	用 HNO_3 对 AC 进行预处理	pH_{PZC} 越高的 AC 其催化降解苯胺的活性也越高 ^[22]
丁二酸	四种具有不同 pH_{PZC} 的 AC	AC 表面的反应速率大小与其 pH_{PZC} 之间存在着线性关系 ^[23]

从表 2 可以看出, pH_{PZC} 是影响 AC 催化活性的主要因素, 通常 AC 的 pH_{PZC} 越高其催化活性也越高。而 pH_{PZC} 的大小由 AC 表面的酸、碱性官能团的数量和比例来决定, 也即 AC 的表面化学性质直接决定了其催化活性的高低。当然, AC 较大的比表面积和丰富的中孔及大孔结构有利于 O_3 和有机物在其表面的传质过程, 因而具有这种结构的 AC 相对而言也会具有更高的催化活性^[19, 21]。而 AC 所含的金属杂质有时也能起到一定的催化作用, 从而提高 AC 的催化活性^[19]。

3 活性炭表面及其催化活性的变化

AC 是具有一定还原性的物质, 它在催化臭氧氧

化体系中可能会被臭氧氧化使其表面性质和结构发生一定改变, 从而影响 AC 的催化活性。Rivera-Utrilla 等^[19]在 AC 催化臭氧氧化降解 1, 3, 6-三磺基萘磺酸的研究中发现, 在反应过程中 O_3 会氧化 AC 生成溶解性的有机碳使得反应初始阶段的 TOC 浓度增加。而 Jans 和 Hoigné 在研究中发现液相 O_3 氧化预处理前、后的 AC 具有相同的 R_{et} 值, 因而认为液相的 O_3 预处理不影响 AC 的催化性能。

由于上述研究中 AC 与液相 O_3 反应时间很短, 在催化臭氧氧化体系长期运行过程中, AC 的催化活性是否会发生变化仍不可知。故 Pereira 等进行了 AC 催化分解 O_3 的多次重复试验, 结果表明随着回用次数的增加, AC 会被液相中的 O_3 逐渐氧化使其表面呈现酸性, 从而降低其催化活性^[24]。Alvárez 等^[25]对催化臭氧氧化体系中的 AC 进行了长达 200 次的回用研究也得到了相同结论。可见, 若 AC 长期与液相 O_3 接触反应将会使其表面逐渐被氧化而导致催化活性降低。

4 机理研究

大量 AC 催化氧化 O_3 的试验表明, AC 的存在明显促进了液相溶解 O_3 的分解^[24, 25]。尽管有研究者认为 AC 催化臭氧氧化降解有机物反应的活性物质不是 $\cdot\text{OH}$ 而是 $\cdot\text{O}$, 也有研究者认为 $\cdot\text{OH}$ 不是最主要的活性物质^[26, 27]。但从目前的研究情况来看, 多数研究者还是认为 AC 催化臭氧氧化过程遵循 $\cdot\text{OH}$ 的作用机理。

此外对催化臭氧氧化体系中 AC 长期回用的研究表明, 反应过程中 AC 会被逐渐氧化, 其表面的碱性官能团逐渐减少, 酸性官能团不断增多^[24, 25]。因而 Alvárez 等认为催化臭氧氧化体系中 AC 不是促进 O_3 分解的催化剂, 而是促使反应体系产生类似 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应过程的引发剂和促进剂^[25]。Sánchez-Polo 等也认为在催化臭氧氧化体系中, AC 不是催化剂而是将 O_3 转化为 $\cdot\text{OH}$ 的引发剂或促进剂^[13]。

5 结语与展望

AC 具有价格低、催化活性高以及稳定性较好等优点, 在催化臭氧氧化体系中是一种很有应用前景的催化剂。大量研究者对 AC 催化臭氧氧化降解有机物的效果、决定 AC 催化活性的主要因素、AC 在反应过程中的变化及其催化臭氧氧化降解有机物的机理等进行了多方面的考察, 但在以下几个方面的

研究还需开展或作进一步深入分析:

① 水体中存在的内分泌干扰物和药物等对人类的危害很大, 关于 AC 催化臭氧氧化降解这些有机污染物的相关研究应该尽快开展。

② AC 在催化臭氧氧化体系中的长期使用会改变其表面化学性质, 催化活性也会逐渐降低, 这就需要定期进行再生处理以恢复其催化活性, 而关于催化臭氧氧化体系中 AC 再生处理方法的研究很少, 需尽快开展该方面的研究。

③ 金属氧化物的负载能进一步提高 AC 的催化活性, 但相关的研究开展较晚且相对较少, 应加强 AC 负载金属氧化物催化剂的开发。

参考文献:

- [1] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. Appl Catal B Environ, 2003, 46(4): 639– 669.
- [2] 查人光, 韩帮军, 马军, 等. 臭氧多相催化氧化技术在水厂深度处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2007, 23(17): 1– 5.
- [3] 李树苑, 吴瑜红, 刘海燕. 饮用水臭氧活性炭深度处理工艺设计[J]. 中国给水排水, 2008, 24(24): 36– 38.
- [4] Beltrán F J, Rivas F J, Montero de espinoza R. Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2003, 78(12): 1225– 1233.
- [5] Hassan M M, Hawkyard C J. Decolourisation of dye and dyehouse effluent in a bubble column reactor by heterogeneous catalytic ozonation[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2006, 81(2): 201– 207.
- [6] 张彭义, 余刚, 孙海涛, 等. 臭氧/活性炭协同降解有机物的初步研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 159– 162.
- [7] RiveraFUtrilla J, Sánchez-Polo M, Mondaca M A, et al. Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2002, 77(8): 883– 890.
- [8] Beltrán F J, Acedo B, Rivas F J, et al. Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and activated carbon[J]. Ozone Sci Eng, 2005, 27(2): 159– 169.
- [9] Valdés H, Zamor C A. Advanced treatment of benzothiazole contaminated waters: comparison of O_3 , AC, and O_3/AC processes[J]. Water Sci Technol, 2005, 52(10– 11): 281– 288.
- [10] Lin S H, Lai C L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds[J]. Water Res, 2000, 34(3): 763– 772.
- [11] RiveraFUtrilla J, Méndez-Díaz Sánchez-Polo M, et al. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: comparison with systems based on O_3 and O_3/H_2O_2 [J]. Water Res, 2006, 40(8): 1717– 1725.
- [12] Faria P C C, Orláo J J M, Pereira M F R. Mineralisation of colored aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon[J]. Water Res, 2005, 39(8): 1461– 1470.
- [13] Sánchez-Polo M, von Gunten U, RiveraFUtrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into $\cdot OH$ radicals: influence of operational parameters[J]. Water Res, 2005, 39(14): 3189– 3198.
- [14] 曲险峰, 郑经堂. 活性炭催化臭氧氧化法处理奥里油加工废水[J]. 化工环保, 2006, 26(3): 222– 225.
- [15] Ma J, Suim H, Chen Z L, et al. Degradation of refractory organic pollutants by catalytic ozonation-activated carbon and Mn-loaded activated carbon as catalysts[J]. Ozone Sci Eng, 2004, 26(1): 3– 10.
- [16] 吴桂萍, 安文浩, 陆晓华, 等. TD_2/AC 催化臭氧氧化处理水中的苯酚[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 23– 25.
- [17] Li X K, Zhang Q Y, Tang L L, et al. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke[J]. J Hazard Mater, 2009, 163(1): 115– 120.
- [18] Faria P C C, Monteiro D C M, Orláo J J M, et al. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds[J]. Chemosphere, 2009, 74(6): 818– 824.
- [19] RiveraFUtrilla J, Sánchez-Polo M. Ozone of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Appl Catal B Environ, 2002, 39(4): 319– 329.
- [20] Sánchez-Polo M, RiveraFUtrilla J. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone[J]. Carbon, 2003, 41(2): 303– 307.

(下转第 14 页)

- wastewater treatment[J]. *Biochem Eng J* 2006, 28(1): 99- 103.
- [13] 汪善全, 张胜, 李晓娜, 等. 高浓度 V_c 生产废水培养好氧颗粒污泥的试验研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(10): 2243- 2248.
- [14] Iaconi C D, Ramadori R, Lopez A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate[J]. *Biochem Eng J* 2006, 31(2): 118- 124.
- [15] van Loosdrecht M C M, de Kreuk M K. Method for the Treatment of Waste Water with Sludge Granules[P]. Dutch and International Patent NL1021466C, WO2004024638(A1), 2004- 03- 25.
- [16] de Kreuk M K. Aerobic Granular Sludge scaling up a New Technology[D]. Netherlands Delft University of Technology, 2006.
- [17] Carla T. Company introduces new sludge treatment technology[EB/OL]. [http://www. engineeringnews. co. za/article/consulting- engineering- company- introduces- new- technology- for- sludge- treatment](http://www.engineeringnews.co.za/article/consulting-engineering-company-introduces-new-technology-for-sludge-treatment) 2009- 03- 27.
- [18] Lindsey B. Water treatment technology showcased in the Western Cape[EB/OL]. [http://www. engineeringnews. co. za/article/new- technology- for- water- treatment- showcased- in- the- western- cape](http://www.engineeringnews.co.za/article/new-technology-for-water-treatment-showcased-in-the-western-cape) 2009- 07- 17.
- [19] Tay JH, Tay S T L, Liu Y, *et al*. Biogranulation technologies for wastewater treatment[M]. Netherlands Elsevier 2006.
- [20] Lopez A. Innovative and integrated technologies for the treatment of industrial wastewater[EB/OL]. [http://www. enviotech. at/3668_EN- Images- Files- enviotech- Dokum ente- PDFs- Antonio- Lopez. ppt](http://www.enviotech.at/3668_EN-Images-Files-enviotech-Dokumente-PDFs-Antonio-Lopez.ppt) 2008- 02- 01.
- [21] Ni B J, Xie W M, Liu S G, *et al*. Granulation of activated sludge in a pilot scale sequencing batch reactor for the treatment of low-strength municipal wastewater[J]. *Water Res* 2009, 43(3): 751- 761.
- [22] 王景峰, 王暄, 季民, 等. 聚糖菌颗粒污泥基于胞内储存物质的同步硝化反硝化[J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 473- 477.
- [23] 张云霞. 颗粒污泥 SBR 中试研究及颗粒污泥特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- E-mail** wei_y@ yahoo. com
收稿日期: 2009- 10- 09

(上接第 9 页)

- [21] RiveraFU trilla J, SánchezPob M. Ozone of naphthalenetrisulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons[J]. *Langmuir* 2004, 20(19): 9217- 9222.
- [22] Faria P C C, Orfao J JM, Pereira M F R. Ozonation of aniline promoted by activated carbon[J]. *Chemosphere* 2007, 67(4): 809- 815.
- [23] Beltrán F J, García-Araya J F, Gálvez I I, *et al*. Kinetics of activated carbon promoted ozonation of succinic acid in water[J]. *Ind Eng Chem Res* 2006, 45(9): 3015- 3021.
- [24] Pereira M F R, Orfao J JM, Faria P C C. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties[J]. *Ind Eng Chem Res* 2006, 45(8): 2715- 2721.
- [25] Aklonis P M, García-Araya J F, Beltrán F J, *et al*. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach[J]. *Carbon* 2006, 44(14): 3102- 3112.
- [26] Ma J, Sui M H, Zhang T, *et al*. Effect of pH on MnO_x / GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. *Water Res* 2005, 39(5): 779- 786.
- [27] 隋铭皓, 马军, 盛力. MnO_x /GAC 多相催化臭氧氧化降解有机物机理探讨[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(7): 106- 108.
- 电话: 13720316025
E-mail zhqlu1226@ 163. com
责任作者: 章北平
收稿日期: 2009- 02- 12