

# 金红石型 TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化硝基苯的研究

张 静<sup>1</sup>, 马 军<sup>1</sup>, 杨忆新<sup>2</sup>, 汤 黎<sup>1</sup>, 刘百仓<sup>1</sup>, 王胜军<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 东北大学 秦皇岛分校环境科学与工程系, 河北 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 采用溶胶凝胶法制备金红石型纳米级 TiO<sub>2</sub>, 通过 XRD 证明试验所制 TiO<sub>2</sub> 为纳米级的 100% 金红石型。试验结果表明, 自制 TiO<sub>2</sub> 具有良好的催化臭氧氧化硝基苯的能力, 且反应过程遵循羟基自由基氧化机理。

**关键词:** 催化臭氧氧化; 金红石型 TiO<sub>2</sub>; 硝基苯; 羟基自由基

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)07-0103-03

## Catalytic Ozonation of Nitrobenzene by Nanosized Rutile TiO<sub>2</sub>

ZHANG Jing<sup>1</sup>, MA Jun<sup>1</sup>, YANG Yi-xin<sup>2</sup>, TANG Li<sup>1</sup>, LIU Bai-cang<sup>1</sup>,  
WANG Sheng-jun<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Nanosized rutile TiO<sub>2</sub> was prepared by the sol-gel method. XRD shows that TiO<sub>2</sub> is 100% nanosized rutile. The experiment results show that TiO<sub>2</sub> has an excellent ability for catalytic ozonation of nitrobenzene. The catalytic ozonation follows a hydroxyl radical oxidation mechanism.

**Key words:** catalytic ozonation; rutile titanium dioxide; nitrobenzene; hydroxyl radical

TiO<sub>2</sub> 具有难溶、无毒、价廉等优点, 在非均相催化臭氧氧化技术中被广泛用作催化剂和载体。目前, 有关 TiO<sub>2</sub> 的研究主要是其在光催化反应中的应用, 而直接作为催化剂催化臭氧氧化的研究很少。实际上在异相催化臭氧氧化技术中, TiO<sub>2</sub> 也是一种性能优良的催化剂。Volk<sup>[1]</sup>对 TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化处理 Cebron 河水的研究表明, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 体系对 TOC 的去除率(50%) 较单独臭氧氧化和 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用技术(<10%) 高; 相比单独臭氧氧化, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 体系中 BDOC 的最终浓度低了 30%; TiO<sub>2</sub> 催化处理出水的需氧量比单独臭氧氧化低 40%, THMFP 也大大降低。Beltran 等<sup>[2]</sup>发现, 粉末 TiO<sub>2</sub> 对臭氧氧化乙二酸有明显的催化效果, 单独臭氧氧化对乙二酸的去除率几乎为零, 而 TiO<sub>2</sub> 催化臭氧氧化的去除率接近

50%。锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 对催化臭氧氧化几乎无效果<sup>[3]</sup>, 而关于金红石型 TiO<sub>2</sub> 的催化臭氧氧化效果还未见报道。笔者采用溶胶凝胶法制备金红石型 TiO<sub>2</sub>, 探讨了其催化臭氧氧化硝基苯的性能和机理。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

钛酸丁酯, 化学纯; 无水乙醇, 硝基苯, 硫代硫酸钠, 正己烷, 叔丁醇, 均为分析纯。

### 1.2 催化剂制备

将钛酸丁酯按照一定的体积比缓慢溶解于无水乙醇中, 分别加入抑制剂和胶化剂; 形成凝胶后在烘箱中烘干, 碾磨后在马福炉中烧结(600℃)。

### 1.3 试验装置与分析方法

试验装置如图 1 所示。

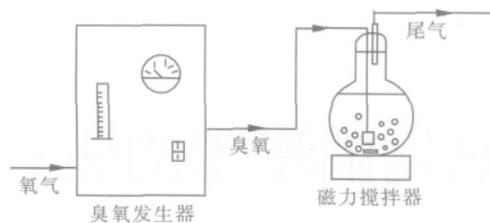


图1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

用蒸馏水配制 12.02 mg/L 的硝基苯储备液备用。试验所用臭氧由 XFZ-581 型高中频臭氧发生器产生,通过微孔曝气头进入体积为 1 L 的玻璃反应器。水样体积为 1 L,硝基苯初始浓度为 60.1  $\mu\text{g/L}$ ,臭氧浓度为 0.3 mg/L,催化剂投量为 0.1 g,溶液初始 pH 值为 5.50(为避免  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  等对催化效果的影响,反应未加缓冲溶液,测得反应后溶液的 pH 基本无变化),反应在室温 [(20  $\pm$  3)  $^\circ\text{C}$ ] 下进行。水样经玻璃纤维膜过滤后加入 0.025 mol/L 的硫代硫酸钠溶液作为反应终止剂,再加入 1 mL 正己烷萃取。采用气相色谱测定硝基苯的浓度,条件如下:采用 10% OV-101/Chromosorb W 色谱柱(60~80 目),长为 2 m、内径为 4 mm;检测室、气化室、色谱柱的温度分别为 200、200、160  $^\circ\text{C}$ ;载气为高纯氮气,流量为 20 mL/min。

## 2 结果与分析

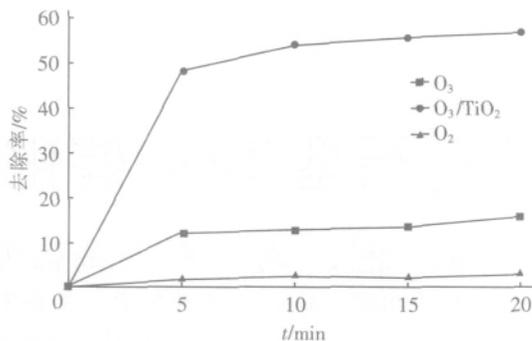
### 2.1 催化剂的 XRD 表征

根据自制催化剂的 XRD 图谱可知,600  $^\circ\text{C}$  下制备所得  $\text{TiO}_2$  为 100% 金红石型。根据 X 射线衍射宽化法,由 Scherrer 公式  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  可计算出粒子的平均粒径为几十纳米。随着粒径的减小,颗粒的比表面积逐渐增大,越小的粒径意味着越大的比表面积和更大的吸附面积。可知,所制备的  $\text{TiO}_2$  催化剂具有较大的比表面积和更好的吸附能力。

### 2.2 催化剂催化臭氧氧化除污效能研究

保持试验条件一致,分别进行单独臭氧氧化、纳米  $\text{TiO}_2$  催化臭氧氧化硝基苯的试验,结果见图 2。

由图 2 可知,单独臭氧氧化对硝基苯的去除率并不高,20 min 时的去除率约为 16%;相对单独臭氧氧化,纳米  $\text{TiO}_2$  能显著提高对硝基苯的去除率,20 min 时催化臭氧氧化对硝基苯的去除率相比单独臭氧氧化提高了约 40%。可见,自制  $\text{TiO}_2$  催化剂具有良好的催化臭氧氧化硝基苯的能力。

图2  $\text{TiO}_2$  催化臭氧氧化去除水中硝基苯的效果Fig. 2 Catalytic ozonation effect of NB in water by  $\text{TiO}_2$ 

### 2.3 催化机理

臭氧去除有机污染物主要通过以下两条途径:一是臭氧分子直接氧化有机污染物;二是臭氧分解产生羟基自由基,间接氧化有机污染物。作为一种难降解有机污染物,硝基苯很难被臭氧分子直接氧化,臭氧单独氧化对硝基苯的去除率并不高,由此推测  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  对硝基苯的去除率较高可能是通过第二条途径。如果反应遵循羟基自由基氧化机理,那么羟基自由基捕获剂的存在会明显抑制硝基苯的降解去除。叔丁醇是一种典型的羟基自由基捕获剂,能与溶液中的羟基自由基快速反应,终止臭氧分解的链式反应。因此,通过考察叔丁醇对反应体系降解硝基苯的影响,可以间接判断反应是否遵循羟基自由基氧化机理,结果见图 3。

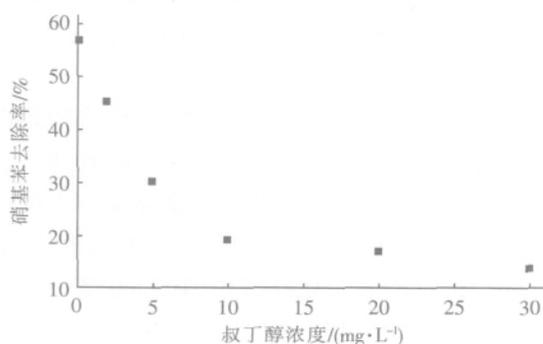


图3 叔丁醇对硝基苯去除率的影响

Fig. 3 Effect of tert-butanol on degradation efficiency of nitrobenzene

由图 3 可知,随着溶液中叔丁醇浓度的增大, $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  氧化体系对硝基苯的去除率大幅下降。当溶液中叔丁醇的浓度为 30 mg/L 时,对硝基苯的去除率比未加叔丁醇时降低了近 43%,这间接证明了

(下转第 108 页)

其浓度可达到标准限值的要求。因此,使用 PAC 吸附处理有机污染物时,应首先考虑有机污染物的结构特征,然后再确定 PAC 的最佳投量。

为更好地比较硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯的吸附特性,采用纯水进行实验室质控考核,结果见表 3。可知,硝基氯苯在 PAC 上的吸附受水质的影响要小于 2,4-二硝基氯苯的,可见多取代硝基氯苯在 PAC 表面的吸附也取决于水质的特性。

表 3 硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯吸附特性的质控结果

Tab. 3 Quality control results of adsorption characteristics of nitrochlorobenzene and 2,4-dinitrochlorobenzene

| 项 目       | Freundlich 模型         |               |         |                       |               |         |
|-----------|-----------------------|---------------|---------|-----------------------|---------------|---------|
|           | 纯 水                   |               |         | 源 水                   |               |         |
|           | $k/(L \cdot mg^{-1})$ | $\frac{1}{n}$ | $R^2$   | $k/(L \cdot mg^{-1})$ | $\frac{1}{n}$ | $R^2$   |
| 2,4-二硝基氯苯 | 0.353                 | 0.769 3       | 0.987 5 | 0.095 6               | 0.587 7       | 0.863 4 |
| 硝基氯苯      | 0.066 8               | 0.411         | 0.962 9 | 0.063 4               | 0.485 7       | 0.944 9 |

### 3 结论

① 改进后的测定水中硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯的气相色谱法的加标回收率和检出限均符合实验室质控要求,可以作为受硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯污染源水的应急检测方法。

② 硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯在 PAC 上的

(上接第 104 页)

纳米  $TiO_2$  催化臭氧氧化过程的确遵循羟基自由基氧化机理。

采用顺磁共振波谱(ESR)检测  $O_3/TiO_2$  催化体系中  $\cdot OH$  的生成,以 DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide)为羟基自由基的捕获剂。ESR 图谱表明, $O_3/TiO_2$  催化体系的波谱图中包含了一个由 4 条谱线组成、峰高比为 1:2:2:1 的自由基波谱,它的超精细结构为: $\alpha N = 1.49$  mT、 $\alpha H = 1.49$  mT,这些参数与文献报导的羟基自由基的 DMPO 加成产物一致,这也间接证明了  $O_3/TiO_2$  催化氧化去除硝基苯的过程遵循羟基自由基氧化机理。

### 3 结论

试验制备的  $TiO_2$  为纳米级的 100% 金红石型,具有良好的催化臭氧氧化硝基苯的效能,且催化臭氧氧化硝基苯的过程遵循羟基自由基氧化机理。

吸附过程符合 Freundlich 方程。当 PAC 投量为 20 mg/L、吸附时间为 120 min 时,硝基氯苯和 2,4-二硝基氯苯的平衡浓度分别为 0.027 9、0.77 mg/L。

③ PAC 吸附硝基氯苯满足假二级反应动力学特征,其在 5、15、25 °C 下的吸附速率常数分别为 1.260 72、0.721 84、0.934 43 g/(mg·min),表明低温有利于 PAC 吸附硝基氯苯。

### 参考文献:

- [1] Chen G, Dussert B W, Suffet I H. Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water [J]. Water Res, 1997, 31(5): 1155-1163.
- [2] 张晓健. 松花江和北江水污染事件中的城市供水应急处理技术 [J]. 给水排水, 2006, 32(6): 6-12.
- [3] 傅金祥, 王锋, 由昆, 等. 粉末活性炭吸附工艺应急处理苯酚污染 [J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2008, 24(4): 633-636.
- [4] 邹学权, 万先凯, 史惠祥, 等. 渗氮活性炭对 2,4-二氯苯酚的吸附动力学特性 [J]. 浙江大学学报: 理学版, 2009, 36(4): 457-462.

电话: 13903652291

E-mail: jifenggps@sina.com

收稿日期: 2010-01-26

### 参考文献:

- [1] Volk C, Roche P, Joret J C *et al.* Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution [J]. Water Res, 1997, 31(3): 650-656.
- [2] Beltran F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous  $TiO_2$  slurry reactor [J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 39(3): 221-231.
- [3] 杨忆新, 马军, 秦庆东, 等. 臭氧/纳米  $TiO_2$  催化氧化去除水中微量硝基苯的研究 [J]. 环境科学, 2006, 27(10): 2028-2034.

电话: 13654587371

E-mail: zjing428@163.com

收稿日期: 2009-10-21