

# 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

马军,张涛,陈忠林,隋铭皓,李学艳

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

**摘要:**测定了木质颗粒活性炭(GAC)和负载在 GAC 上的羟基氧化铁(FeOOH)催化水中臭氧分解的速率常数并探讨了催化臭氧分解的途径.以水中几种氧化物表面羟基密度和表面零电荷 pH 值( $pH_{zpc}$ )为表征氧化物表面性质的参数,考察了 2 个参数对催化臭氧氧化水中硝基苯的影响.GAC 和负载在 GAC 上的 FeOOH 使水中臭氧一级分解速率常数分别提高了 68% 和 108%,用叔丁醇捕获掉生成的羟基自由基后,前者的分解速率常数降低了 9%,后者降低了 20%.GAC 在催化臭氧分解时主要起到吸附剂和还原剂的作用,FeOOH 催化臭氧分解过程中促进了羟基自由基生成.氧化物表面羟基密度和催化臭氧氧化水中硝基苯的效果之间没有直接的关系,由氧化物的  $pH_{zpc}$  决定的表面电荷状态与催化氧化效果有关,表面接近电中性时对催化氧化硝基苯有利.高密度的表面羟基会使表面羟基之间形成较强的氢键,使催化作用减弱.

**关键词:**羟基氧化铁;催化臭氧氧化;羟基自由基;表面羟基;零电荷 pH 值;硝基苯

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)02-0078-05

## Pathway of Aqueous Ferric Hydroxide Catalyzed Ozone Decomposition and Ozonation of Trace Nitrobenzene

MA Jun, ZHANG Tao, CHEN Zhong-lin, SUI Ming-hao, LI Xue-yan

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

**Abstract:** In this paper, the decomposition rate of ozone in water was measured over GAC and ferric hydroxide/GAC (FeOOH/GAC) catalyst and the mechanism of ozone catalytic decomposition was discussed. The catalytic ozonation activity of trace nitrobenzene in water was determined on several metal oxides and correlated with their surface density of hydroxyl groups and  $pH_{zpc}$  (pH of zero point of charge). The results show that: ① The pseudo-first order rate of ozone decomposition increased by 68 and 108 percent for GAC and FeOOH/GAC catalysts respectively; ② When t-butanol was added, the rate constant decreased by 9% for GAC and 20% for FeOOH/GAC; ③ There was no direct correlation between surface density of hydroxyl groups and the activity of catalytic ozonation of nitrobenzene; ④ The oxide surface at nearly zero charged point was favorable for the catalytic ozonation of nitrobenzene.

**Key words:** FeOOH; catalytic ozonation; hydroxyl radicals; surface hydroxyl groups;  $pH_{zpc}$ ; nitrobenzene

臭氧作为一种强氧化剂,在水深度处理中的应用日益普遍.臭氧分子对有机物的氧化有强的选择性,但臭氧在水中分解生成的羟基自由基却对水中的各类有机物有快速氧化能力.臭氧可以在水中全部分解,但时间较长,需要很大的反应器体积<sup>[1]</sup>.以臭氧为基础的高级氧化可以加速臭氧分解.固相催化臭氧氧化是以臭氧为基础的高级氧化中的一种,由于这种方法不向水中引入能量和化学药剂,所以实用性更强.

调查近年来关于催化臭氧氧化的研究文献,研究者已经逐步认识到固相催化臭氧氧化存在 3 种机理<sup>[2]</sup>: ① 催化臭氧分解生成羟基自由基; ② 酸性或偏酸性条件下小分子有机酸与金属氧化物表面络合,络合态的有机物分子易于被臭氧分子直接氧化; ③ 利用非极性表面对弱极性有机物和臭氧分子同时富集,提高表面上直接氧化的速度.但是,大多数

研究集中在对小分子羧酸的催化臭氧氧化去除,实验条件偏酸性,一般不用缓冲溶液.酸性条件不适合于饮用水处理,如果水中存在较强络合能力的无机阴离子,有机物与氧化物的络合将会受到抑制,催化效果降低.并且,至今未对金属氧化物的表面性质和其催化水中臭氧氧化有机物性能间的关系进行研究.笔者认为,要了解水相中金属氧化物催化臭氧氧化的规律,有必要对水溶液中金属氧化物的表面性质和催化臭氧氧化活性间的联系进行研究.

本文的目的在于探讨羟基氧化铁催化臭氧分解的途径和以羟基氧化铁为代表的氧化物在水中的表面性质对催化臭氧氧化水中痕量难臭氧氧化、难在

收稿日期:2004-04-26;修订日期:2004-07-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50378028)

作者简介:马军(1962~),男,“长江学者奖励计划”特聘教授,研究方向为水处理理论与技术.

金属氧化物表面吸附<sup>[3]</sup>的有机物——硝基苯 [ $k_{O_3, \text{nitrobenzene}} = 0.09 \pm 0.02 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] 的影响。

## 1 实验材料与方法

实验中的羟基氧化铁、无定型水合氧化铁、铁-铈二元羟氧化物 ( $\text{Fe}/\text{Ce} = 6/1$ )、羟基氧化铝均为氢氧化钠沉淀相应的硝酸盐制得,氧化物类型经 XRD 分析确定。以上几种氧化物研磨后取粒径为 0.075 ~ 0.3 mm 的粉末做为实验用的氧化物催化剂。以木质活性炭(铁力木材厂, BET 法测得比表面积 =  $725 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d = 1.5 \text{ mm}$ ) 为载体的羟基氧化铁同样为碱沉淀法制得,负载量为  $17 \text{ mg/g}$ 。为了去除催化剂在制备过程中夹带的杂质,所有的氧化物、载体和负载型催化剂都用蒸馏水反复冲洗至连续 3 次冲洗后水的电导率几乎不变为止。

催化臭氧分解及催化臭氧氧化硝基苯的实验在一经修改过的 1 L 平底烧瓶反应器内进行,反应器中的水样量在臭氧分解时为 1 L,氧化硝基苯时为 800 mL。以氧气为气源的臭氧发生器(清华大学通力臭氧技术中心产 XFZ-58I 型高中频臭氧发生器)的操作条件保持一致,通过控制向反应器内通臭氧的时间,使通气后反应器内水中臭氧浓度达到某一水平。停气后,向反应器内加入硝基苯溶液和催化剂,用磁力搅拌器搅拌反应。硝基苯的反应起始浓度为  $75.1 \mu\text{g/L}$ ,反应温度为  $22^\circ\text{C}$ ,氧化物粉末投量为  $100 \text{ mg/L}$ 。

水中臭氧浓度用靛蓝法<sup>[4]</sup>测定,硝基苯用液液萃取法<sup>[3]</sup>萃取后用气相色谱测(Agilent 4890D, ECD 检测器, HP-5 毛细管柱)。

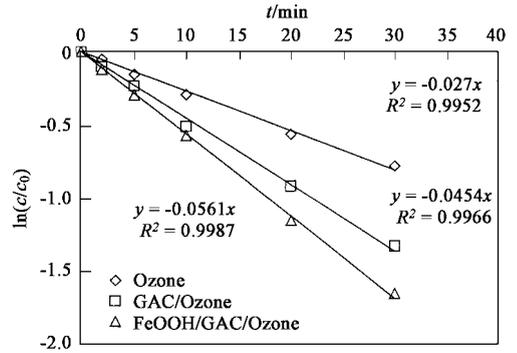
所用试剂均为分析纯级。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 羟基氧化铁催化臭氧分解的途径

用靛蓝法测水中的臭氧浓度,是以已知浓度的靛蓝在可见光区吸光度的减少值计算水中臭氧的浓度。所以用粉末羟基氧化铁为催化剂催化臭氧分解时,要先分离粉末才能测水中的臭氧浓度,这样就使测定时间滞后,不能反映水中的准确臭氧浓度。选用负载在木质颗粒活性炭(GAC)上的羟基氧化铁为催化臭氧分解的催化剂的好处,一方面便于分离,另一方面其质轻易于搅拌混合。臭氧在蒸馏水中的分解, GAC 和负载型羟基氧化铁( $\text{FeOOH}/\text{GAC}$ )催化水中臭氧的分解都非常好地符合一级反应(如图 1 所

示)。GAC 和  $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  催化时臭氧的一级分解速率常数分别提高了 68% 和 108%, 所以, GAC 和  $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  都可以显著加速臭氧在蒸馏水中的分解。两者加速水中的臭氧分解可能有 3 种方式: ① GAC、 $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  巨大的比表面积有吸附臭氧的作用; ② 臭氧氧化 GAC 的还原性表面; ③ GAC、 $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  催化臭氧分解生成自由基。



[ $O_3$ ]<sub>0</sub> = 1.1 mg/L, 用稀 NaOH 和 HClO<sub>4</sub> 溶液调 pH = 6.8, 催化剂投量为 1.00 g/L

图 1 GAC 和  $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  对臭氧分解的催化作用

Fig. 1 GAC and  $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  catalyzed ozone decomposition

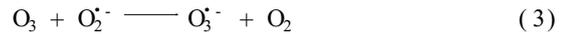
在蒸馏水中臭氧的分解可用以下机理反应方程式<sup>[1]</sup>表示:



$$k = 70 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k = 2.8 \times 10^6 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k = 1.6 \times 10^9 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

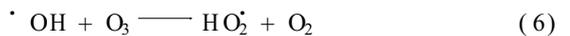


$$k_+ = 5 \times 10^{10} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_- = 3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1 \times 10^8 - 2 \times 10^9 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

由(1)~(5)式可见,(1)式是臭氧在蒸馏水中分解的限速步骤,每 3 分子的臭氧分解可以生成 2 分子的羟基自由基。羟基自由基和臭氧的反应速度非常快[如(6)式],由于蒸馏水中其他可消耗羟基自由基的物质很少,因此生成的羟基自由基对臭氧的消耗非常大,如果能够抑制这种消耗就能明显降

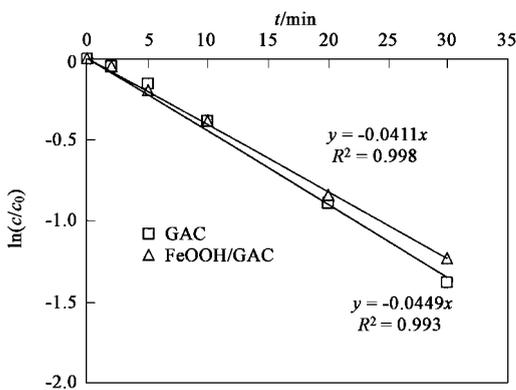
低臭氧在蒸馏水中的分解速度. 同样, 如果引入羟基自由基的捕获剂使催化臭氧在水中分解的速度明显降低, 则表明催化过程生成了羟基自由基. 采用叔丁醇为羟基自由基捕获剂时, 需要其在反应器中的浓度计算如(7)式:

$$[\text{t-BuOH}] = \frac{10 \sum k_i [s_i]}{k_{\text{OH}, \text{t-BuOH}}} \quad (7)$$

式中,  $k_i$ ,  $[s_i]$  为水中物质与羟基自由基反应的速率常数和物质的浓度, 包括臭氧和蒸馏水中的微量有机物;  $k_{\text{OH}, \text{t-BuOH}}$  为叔丁醇与羟基自由基的反应速率常数.

(7)式的意义在于使加入叔丁醇的量能够足够捕获臭氧分解生成的羟基自由基. 蒸馏水中微量有机物的浓度为  $[\text{NOM}] = 0.061 \text{ mg/L}$  (以 TOC 计),  $k_{\text{OH}, \text{NOM}} \approx 2.5 \times 10^4 (\text{mg/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1[1]}$ ,  $k_{\text{OH}, \text{t-BuOH}} = 5 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1[5]}$ , 计算得反应器中叔丁醇的浓度为  $70.1 \text{ mg/L}$ .

加入叔丁醇后 GAC 和 FeOOH/GAC 催化臭氧分解速率的变化如图 2 所示. GAC 和 FeOOH/GAC 催化臭氧分解的速率降低了 9% 和 20%, 所以 GAC 使臭氧的分解速率升高的原因除催化臭氧分解生成了少量羟基自由基外, 多数是由于其表面的吸附或还原作用消耗了溶液中的臭氧. FeOOH/GAC 催化臭氧分解受叔丁醇的影响明显大于 GAC, 所以可以肯定 FeOOH 在催化臭氧分解的过程中促进了羟基自由基生成.



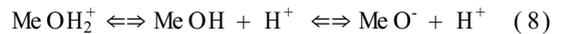
$[\text{O}_3]_0 = 1.1 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{t-BuOH}] = 70.1 \text{ mg/L}$ , 用稀 NaOH 和  $\text{HClO}_4$  溶液调  $\text{pH} = 6.80$ , 催化剂投量  $1.00 \text{ g/L}$

图 2 叔丁醇对 GAC 和 FeOOH/GAC 催化臭氧分解的抑制

Fig. 2 Inhibition effect of t-BuOH on GAC and FeOOH/GAC catalyzed ozone decomposition

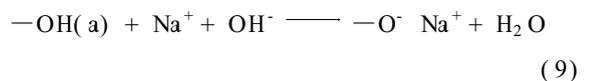
## 2.2 水中金属氧化物表面羟基和 $\text{pH}_{\text{Zpc}}$ 的意义及测定

金属氧化物水中催化臭氧分解和氧化有机物的能力与其表面性质直接相关. 由于金属氧化物表面的金属离子配位不饱和, 所以水中的金属氧化物表面会吸附水解离生成的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  而形成表面羟基<sup>[6]</sup>.  $\text{pH}_{\text{Zpc}}$  指 0 表面电荷时的  $\text{pH}$  值<sup>[7]</sup>, 即此时由质子平衡[如(8)式]达到表面正负电荷总量相等,  $\text{pH}_{\text{Zpc}}$  与金属氧化物本身的结构组成有关. 表面羟基是与臭氧分子直接接触的表面物种, 因此, 了解表面羟基的浓度和表面羟基的状态有助于理解金属氧化物催化臭氧分解和氧化有机物的活性.



表面羟基的测定有多种方法, 其中采用过量碱使表面羟基完全脱质子的方法是在溶液中测定的, 这与氧化物作催化剂时的使用环境近似. Tamura 等人的研究显示, 此方法可以准确测量金属氧化物表面羟基的含量<sup>[8]</sup>, 所以此处采用该方法.

表面羟基测定过程:  $0.3 \text{ g}$  的氧化物粉末加入  $50 \text{ mL}$  浓度为  $2 \sim 100 \text{ mmol/L}$  的 NaOH 溶液中, 悬浊液  $25^\circ\text{C}$  振荡  $4 \text{ h}$ ,  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 滤液用  $\text{HNO}_3$  标准溶液滴定. NaOH 因为与显酸性的表面  $-\text{OH}$  按(9)式反应而消耗. 表面显酸性和显碱性的  $-\text{OH}$  数量相等, 两者之和为表面羟基的总量<sup>[8]</sup>.



使用的 NaOH 溶液的浓度和计算得到的氧化物表面羟基之间的关系如图 3. 当 NaOH 溶液的浓度足够大时表面酸性羟基和 NaOH 的反应趋于完全, 可以用此时计算得到的表面羟基含量表示该氧化物表面羟基的密度. 但是  $\text{AlOOH}$  由于和 NaOH 反应而溶解, 其表面羟基含量计算值在 NaOH 溶液浓度大于  $64 \text{ mmol/L}$  时突然降低, 因此, 其表面羟基

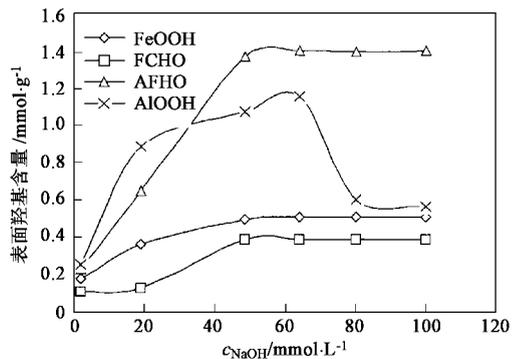


图 3 表面羟基测定

Fig. 3 Determination of density of surface hydroxyl groups

含量取 NaOH 溶液浓度不大于 64 mmol/L 时的最大值.

在某一离子强度和 pH 值的水溶液中加入一定质量的氧化物粉末,如果氧化物的  $pH_{zpc}$  低于溶液的 pH 值,(7) 式的平衡就向右移动,表面羟基释放出质子使溶液 pH 值降低,反之则使溶液 pH 值升高.所以改变溶液的起始 pH 值可以得到一系列加入氧化物后的溶液 pH 变化值, $pH_{zpc}$  就是加入氧化物后溶液 pH 不变的起始 pH 值.

实验测得的几种氧化物的表面羟基密度和  $pH_{zpc}$  如表 1.

表 1 几种氧化物的表面羟基密度和  $pH_{zpc}$

Table 1 Density of surface hydroxyl groups and  $pH_{zpc}$

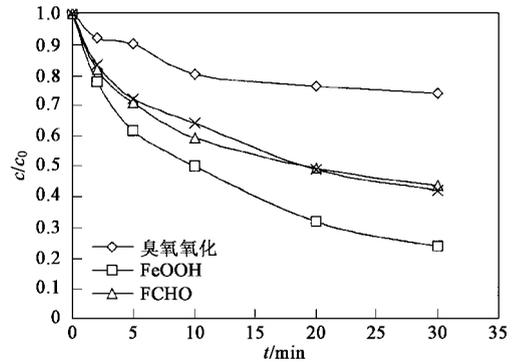
氧化物	表面羟基含量 / $mmol \cdot g^{-1}$	$pH_{zpc}$
羟基氧化铁 (FeOOH)	0.502	7.0
铁-钨二元羟基氧化物 (FCHO)	0.384	6.4
无定型水合氧化铁 (AFHO)	1.40	6.4
羟基氧化铝 (AlOOH)	1.15	7.5

### 2.3 表面羟基密度和表面电荷状态对催化臭氧氧化有机物的影响

以前的研究证实硝基苯是一种难臭氧氧化,难被金属氧化物吸附的有机物<sup>[3]</sup>.比较 FeOOH、FCHO 和 AFHO 粉末在相同条件下催化臭氧氧化痕量硝基苯,结果如图 4 所示,FCHO 和 AFHO 的催化效果几乎一致,但是都低于 FeOOH 的效果.由表面羟基的测定结果知表面羟基密度  $AFHO > FeOOH > FCHO$ ,所以表面羟基密度与催化臭氧氧化硝基苯的活性并没有相关性,但是,根据以前的结果,较多的表面羟基对反应可能是有利的<sup>[3]</sup>.FeOOH、FCHO 和 AFHO 的  $pH_{zpc}$  分别为 7.0、6.4 和 6.4.由于溶液 pH 值在  $pH_{zpc}$  附近时表面净电荷接近 0, $pH > pH_{zpc}$  时氧化物表面去质子化带负电,因此,在水溶液  $pH = 7.0$  的情况下,FeOOH 的表面接近电中性,而 FCHO 和 AFHO 的表面则带有较多的负电荷.FeOOH 较高的催化活性可能与其表面电中性有关,羟基自由基可能是表面的  $-OH$  和臭氧直接作用产生的,表面的  $-OH$  去质子后的  $-O^-$  则不能催化臭氧分解生成羟基自由基.

为了具体了解表面电荷状态对催化的影响,以 FeOOH 为催化剂考察它在不同 pH 条件下的催化活性,结果如图 5.当溶液的 pH 值为 6.83 和 7.30 时催化氧化较单独臭氧氧化明显提高了对硝基苯的去除.在 FeOOH 表面较强的质子化 ( $pH < pH_{zpc} =$

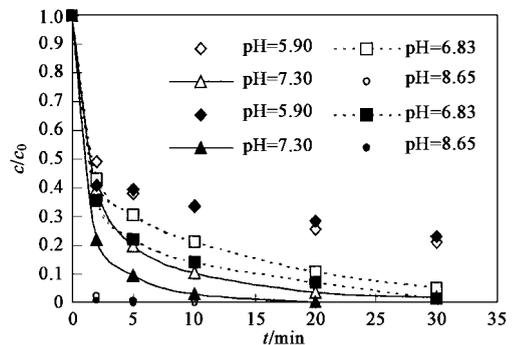
7.0) 和表面较强的去质子化 ( $pH > pH_{zpc}$ ) 的情况下,FeOOH 都没有显示出催化活性.所以,可以肯定只有一OH 状态的表面可以引发臭氧生成羟基自由基, $-O^-$  和  $-OH_2^+$  状态的表面都没有这种活性.



$[O_3]_0 = 0.33 \text{ mg/L}$ , 硝基苯起始浓度  $75.1 \mu\text{g/L}$ , 用稀 NaOH 和  $HClO_4$  溶液调  $pH = 7.0$

图 4 几种水合氧化物催化臭氧氧化硝基苯的效果

Fig. 4 Catalytic ozonation of nitrobenzene with several metal hydroxides



$pH = 5.90$  为蒸馏水 pH 值,其他 pH 值时均为浓度为  $1 \text{ mmol/L}$  的磷酸盐缓冲溶液,  $[O_3]_0 = 1.1 \text{ mg/L}$ , 硝基苯起始浓度  $75.1 \mu\text{g/L}$

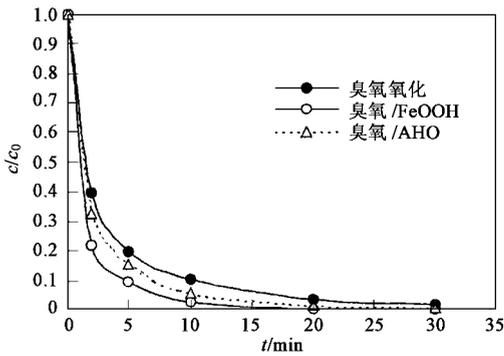
图 5 pH 值对 FeOOH 催化臭氧氧化痕量硝基苯的影响

Fig. 5 Effect of pH on FeOOH catalyzed ozonation of trace nitrobenzene

### 2.4 表面羟基的性质对催化臭氧氧化硝基苯的影响

AlOOH 和 FeOOH 具有相似的结构,这 2 种氧化物在催化臭氧氧化硝基苯时存在差别(如图 6).这种差别可能是由表面羟基酸性强弱和表面羟基之间氢键强弱不同造成的.在  $pH = 7.3$  的实验条件下,2 种氧化物的表面都接近于 0 电荷, $pH_{zpc}$  的值分别为 7.5 和 7.0,说明其表面羟基的酸性前者弱于后者,如果表面羟基以  $OH^-$  的形式参与臭氧的分

解<sup>[9]</sup>,那么前者催化去除硝基苯的效率应该更高,但是结果却与预测相反,这说明还有别的因素在起作用.  $\text{AlOOH}$  和  $\text{FeOOH}$  表面羟基的密度分别为 1.15 和 0.502  $\text{m mol/L}$ ,所以猜测较高的表面羟基密度使表面羟基之间形成的氢键较强,这种较强的氢键会阻碍表面羟基以  $\text{OH}^-$  的形式引发臭氧分解.



磷酸盐缓冲溶液浓度为 1  $\text{m mol/L}$ ,  $\text{pH} = 7.30$ ,  
 $[\text{O}_3]_0 = 1.1 \text{ mg/L}$ , 硝基苯起始浓度为 75.1  $\mu\text{g/L}$

图 6 不同表面羟基氢键强弱的水合氧化物  
催化臭氧氧化硝基苯的效果

Fig.6 Catalytic ozonation of nitrobenzene by metal hydroxides with different hydrogen bond strength between surface hydroxyl groups

### 3 结论

GAC 和  $\text{FeOOH}/\text{GAC}$  都可以显著提高水中臭氧的分解速率, GAC 靠其表面的吸附和还原性起作用, 而羟基氧化铁则可以催化臭氧分解生成羟基自由基. 氧化物的表面羟基基团是直接接触水中臭氧分子的表面物种, 但是其表面密度却和氧化物催化臭氧氧化水中痕量硝基苯的效率没有直接的关系.

氧化物本身的 0 电荷  $\text{pH}$  值 ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) 决定了特定水溶液  $\text{pH}$  值时的表面电荷状态, 当水溶液中的金属氧化物表面接近 0 电荷时, 催化臭氧氧化硝基苯的活性最强. 对于结构和表面电荷相似的氧化物  $\text{AlOOH}$  和  $\text{FeOOH}$ , 高密度的表面羟基可能使  $\text{AlOOH}$  的表面羟基之间形成了较强的氢键, 从而使它催化臭氧氧化硝基苯的能力弱于  $\text{FeOOH}$ .

参考文献:

- [ 1 ] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[ J ]. Water Research, 2003, 37:1443 ~ 1467.
- [ 2 ] Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[ J ]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639 ~ 669.
- [ 3 ] 张涛, 陈忠林, 马军, 隋铭皓. 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.
- [ 4 ] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[ J ]. Water Research, 1981, 15: 449 ~ 456.
- [ 5 ] AWWA Research Foundation and Compagnie Générale des Eaux. Fundamental Aspects Ozone in water treatment application and engineering[ M ]. Michigan, USA: Lewis Publisher, 1991. 18 ~ 19.
- [ 6 ] Stumm W, Morgan J(著), 汤鸿霄, 等(译). 水化学[ M ], 北京: 科学出版社, 1987. 460 ~ 465.
- [ 7 ] Mullet M, Fievet P, *et al.* A simple and accurate determination of the point of zero charge of ceramic membranes[ J ]. Desalination, 1999, 121: 41 ~ 48.
- [ 8 ] Tamura H, Tanaka A, *et al.* Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity[ J ]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 209: 225 ~ 231.
- [ 9 ] Ma J, Graham NJD. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation: Influence of humic substances[ J ]. Water Research, 1999, 33: 785 ~ 792.