

有机酸在金属氧化物上的吸附对催化臭氧氧化的影响

张涛, 马军*, 陈忠林, 齐虹, 郭瑾

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 以苯甲酸(BA)、邻苯二甲酸(PA)、商品腐殖酸(CHA)和反渗透法提取的松花江水腐殖酸(SHA)为目标物, 研究了臭氧氧化及羟基氧化铁(FeOOH)和二氧化铈(CeO₂)为催化剂时的吸附与催化臭氧氧化去除这些有机物的效果。结果表明, BA在FeOOH表面没有吸附, FeOOH对BA催化氧化的去除率比臭氧单独氧化高45%; PA在FeOOH上的吸附使其溶液中的浓度减少了5%, 此时FeOOH对PA的氧化没有催化作用。CeO₂有助于催化臭氧氧化在其表面吸附较强的PA, 且对氧化产生的草酸根有催化去除作用, 但对不吸附在其表面的BA没有催化臭氧氧化作用。CeO₂对腐殖酸的吸附比FeOOH强, 其催化臭氧氧化去除腐殖酸的作用比FeOOH更显著; 当无机阴离子和腐殖酸竞争金属氧化物表面的吸附位时, 催化作用受到抑制。

关键词: 苯甲酸; 邻苯二甲酸; 腐殖酸; 羟基氧化铁; 二氧化铈; 催化臭氧氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0085-04

Effect of Organic Acids Adsorption on Catalytic Ozonation with Metal Oxides

ZHANG Tao, MA Jun, CHEN Zhong-lin, QI Hong, GUO Jin

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

Abstract: The effectiveness of ozonation, adsorption and catalytic ozonation with ferric hydroxide (FeOOH) and cerium dioxide (CeO₂) as catalysts on removal of several organic acids were investigated. The organic acids selected were benzoic acid (BA), phthalic acid (PA), commercial humic acid (CHA), and humic acid of Songhua River water (SHA) concentrated with reverse osmosis (RO). FeOOH was active in catalytic ozonation of the non-adsorbable BA, with 45% of BA removal higher than ozonation alone. It was inactive in case of ozonation of PA, the adsorption of which on FeOOH caused 5% reduction of its concentration. CeO₂ enhanced ozonation of PA that was strongly adsorbed, but not for the non-adsorbed BA. Oxalate ions as product of oxidation of PA were also removed by CeO₂ catalytic ozonation. As adsorption of humic acids on CeO₂ is stronger than that on FeOOH, its catalytic removal by CeO₂ was more than by FeOOH. The activity of catalytic ozonation of humic acids was scavenged in case of competition for adsorption sites on the catalysts by inorganic anions.

Key words: benzoic acid; phthalic acid; humic acid; FeOOH; CeO₂; catalytic ozonation

金属氧化物催化臭氧氧化作为易于实现的高级氧化除污染方法^[1], 正受到越来越多的关注。目前人们认为金属氧化物可以通过2种方式起到催化臭氧氧化有机物的作用: ①催化臭氧分解生成羟基自由基^[1~3]; 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^[2]。羟基氧化铁(FeOOH)可以催化臭氧分解生成·OH^[3], CeO₂没有这种能力, 但它能够催化臭氧氧化草酸。这是2种不同的催化臭氧氧化途径。有机物在催化剂表面的吸附性对这2种途径的催化会有不同的意义。

有机酸和一些无机阴离子可以和氧化物表面的—OH争夺配位中心而吸附在表面的Lewis酸位——金属离子上^[4]。有机酸在金属氧化物表面的吸附又明显和其结构有关, 例如, 邻苯二甲酸在氧化物针铁矿表面有少量的吸附, 而苯甲酸则没有^[5]。本文的目的就是以苯甲酸($k_{O_3} = (1.2 \pm 0.2) L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ ^[6], $pK_a = 4.12$)、邻苯二甲酸(k_{O_3} 未知, $pK_{a1} =$

2.87 , $pK_{a2} = 5.23$)、商品腐殖酸(CHA)和反渗透法提取的松花江水腐殖酸(SHA)为目标物, 根据臭氧氧化、FeOOH和CeO₂催化臭氧氧化去除这些有机物的效果, 分析有机酸吸附对金属氧化物催化臭氧氧化水中有机物的影响。

1 材料与方法

羟基氧化铁用氢氧化钠沉淀硝酸铁制得, 在洗涤沉淀的过程中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, 干燥后的羟基氧化物经XRD确定为 α 型。CeO₂为硝酸铈在空气中450℃煅烧2h得到。取粒径为0.3~0.075mm的氧化物作为催化剂。

催化臭氧氧化有机物的实验在一经修改过的

收稿日期: 2004-08-16; 修订日期: 2004-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50378028)

作者简介: 张涛(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水深度处理技术。

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

1 L 平底烧瓶反应器内进行,反应器中的水样量为 800 mL,反应前将蒸馏水配制的有机物溶液调 pH 值后注入反应器内,溶液 pH 值用 0.5% 的 NaOH 和 HClO₄ 溶液调.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.通气后,向反应器内加入催化剂,用磁力搅拌器搅拌反应.反应温度 16 °C ± 1 °C.反应开始后定时取样 25 mL,加 0.025 mol/L 的硫代硫酸钠溶液 1 mL 还原水样中剩余的臭氧,水样经 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤后待测.

水中臭氧浓度用靛蓝法^[7]测定.苯甲酸和邻苯二甲酸用 HPLC 测定(岛津,LC10A):流动相为甲醇/0.5% 的磷酸溶液(50/50),流速 1 mL/min,Cl8 色谱柱(岛津,VP-ODS),UV 检测器,波长 λ = 224 nm,进样量 50 μL.测腐殖酸分子量时改用凝胶过滤色谱柱(Waters, BONDAGEL E125),流动相为 pH = 7 的磷酸盐缓冲溶液(1.39 g Na₂HPO₄, 0.73 g KH₂PO₄, 4.4 g NaCl 溶于 1 L 超纯水中,0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤),流速 0.5 mL/min,UV 检测器,波长 λ = 254 nm,进样量 200 μL.不可吹脱有机碳(NPOC)用 TOC 分析仪测定(岛津,TOC-VCPH),检出限为 20 μgC/L.其他所用仪器为:pH 计(上海雷磁仪器厂,PHS-3C 型)和紫外-可见分光光度计(山东高密彩虹分析仪器有限公司,752 型).

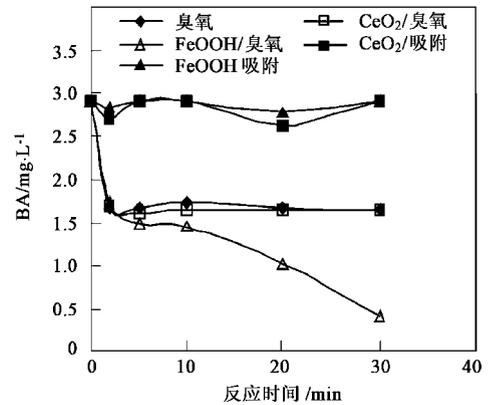
所用试剂均为分析纯级.

2 结果与讨论

2.1 对苯甲酸(BA)的吸附和氧化

如图 1 所示,单独臭氧氧化时 BA 的去除由于臭氧的瞬时分解(instantaneous decomposition)主要发生在 2 min 以内,2 ~ 30 min 内去除只有很小(3%)的增加.以 FeOOH 为催化剂催化臭氧氧化时,在整个反应时间内 BA 的去除一直在增加,30 min 时去除率达到 86%,比单独臭氧氧化时高 45%.BA 在 FeOOH 上几乎没有吸附.以 CeO₂ 为催化剂时,BA 的去除效果与单独臭氧氧化时基本相同,即 CeO₂ 没有对 BA 的催化臭氧氧化活性,CeO₂ 对 BA 也没有吸附.在以前的研究中已经证明 FeOOH 可以在溶液 pH 值接近其 0 电荷 pH 值(pH_{ZPC})时促进臭氧分解生成强氧化性的·OH^[3].这个实验也表明 FeOOH 可以催化臭氧生成强氧化性的物种进入溶液与不在其表面吸附的 BA 发生反应.而 CeO₂ 在此

条件下没有这种作用.



[O₃]₀ = 1.6 mg/L, pH = 6.8 ± 0.1, t = 16 °C, 催化剂投量为 200 mg/L (图 2, 3, 4 条件相同)

图 1 臭氧氧化,以 FeOOH 和 CeO₂ 为催化剂时的吸附和催化臭氧氧化对苯甲酸(BA)的去除

Fig.1 Benzoic acid removal in ozonation, catalytic ozonation, and adsorption with FeOOH and CeO₂ as catalysts

2.2 对邻苯二甲酸(PA)的吸附和氧化

如图 2 所示,单独臭氧氧化对 PA 的去除也是发生在开始的 2 min 内,其后 2 ~ 30 min 的时间里去除率只增加了 2.5%.FeOOH 催化时,PA 的去除也主要在 2 min 内,2 ~ 30 min 的去除率只增加了 3%.FeOOH 单独吸附去除的 PA 为 0.2 mg/L(占其浓度的 5%)左右,并且吸附量在考察的时间里基本不变.CeO₂ 催化时 PA 的大部分去除(65%)发生在 2 min 内,2 ~ 30 min 去除率缓慢增加了 10.5%.CeO₂ 对 PA 吸附的趋势与其催化臭氧氧化时基本相同,48.5%的吸附发生在 2 min 内,其后的时间里吸附去除率增加了 12.5%.

显然,FeOOH 催化时 PA 并没有像 BA 那样一直减少,而是和臭氧氧化时的规律一致,可以断定此时 PA 的去除主要是臭氧的氧化和在 FeOOH 表面的吸附.PA 在 FeOOH 表面的吸附可能是阻碍 FeOOH 发挥催化作用的原因.PA 吸附后影响了臭氧分子与 FeOOH 表面的一OH 基团间的接触,使 FeOOH 表面催化臭氧分解生成·OH 作用受到抑制.

PA 在 CeO₂ 表面的吸附更强,表明其表面的 Ce⁴⁺ 是更强的 Lewis 酸,这种强的吸附会使吸附在表面的 PA 分子的电子云重新分布,使其易于被臭氧氧化.单独从这个实验结果还不能看出 CeO₂ 有催化臭氧氧化 PA 的活性,但可以肯定,对于在氧化物表面吸附的类似 PA 的有机物,吸附位 Lewis 酸性越强,吸附对有机物分子电子云分布的影响越大,

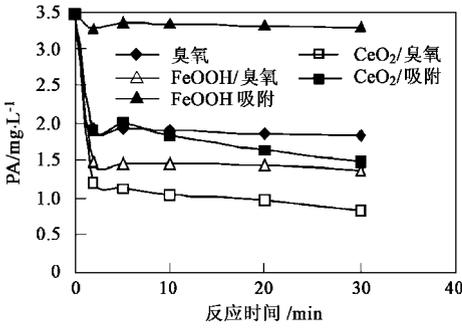


图 2 臭氧氧化,以 FeOOH 和 CeO₂ 为催化剂时的吸附和催化臭氧氧化对邻苯二甲酸(PA)的去除

Fig.2 Phthalic acid removal in ozonation, catalytic ozonation, and adsorption with FeOOH and CeO₂ as catalysts

越容易发生催化作用。

2.3 BA 和 PA 的氧化产物——草酸根在臭氧氧化和催化氧化中的生成和去除

BA 和 PA 的臭氧氧化和催化臭氧氧化过程中都检测到有草酸根生成。臭氧氧化、FeOOH 和 CeO₂ 催化氧化 BA 时溶液中草酸根浓度的变化如图 3 所示。3 种氧化条件下草酸根的生成基本都是先升高再有稍微的降低,只是 CeO₂ 催化反应 5 min 时草酸根有突然地降低,其在溶液中的浓度分别在 10 min、2 min 和 20 min 达到最大值。草酸根浓度最大值的提前出现再次表明 FeOOH 具有催化臭氧氧化 BA 的活性。CeO₂ 催化时草酸根浓度在 5 min 时的突然降低和吸附有关,其后的升高表明又有脱附发生。

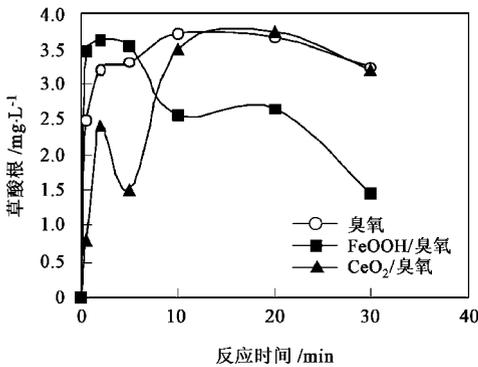


图 3 臭氧氧化和催化氧化苯甲酸时溶液中草酸根浓度的变化

Fig.3 Variation of the concentration of oxalate ion in ozonation and catalytic ozonation of benzoic acid

在氧化 PA 的过程中,臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化产生的草酸根都在 2 min 内有大量的生成,其后的反应时间里溶液中草酸根浓度缓慢增加(如图 4 所示)。由于草酸根可以在 FeOOH 的表面吸附,FeOOH 催化时其溶液中的浓度始终比单独臭氧

氧化时的少。CeO₂ 催化臭氧氧化 PA 时,溶液中草酸根浓度在 5 min 时有突然地降低,以后又升高,但在 10 min 后其浓度逐渐降低至接近 0,这个过程中草酸根被 CeO₂ 催化臭氧氧化。笔者在另外的对草酸的催化氧化实验中也发现 CeO₂ 有催化作用。

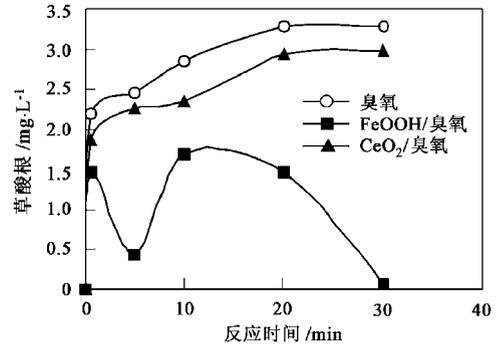


图 4 臭氧氧化和催化氧化邻苯二甲酸时溶液中草酸根浓度的变化

Fig.4 Variation of the concentration of oxalate ion in ozonation and catalytic ozonation of phthalic acid

2.4 对商品腐殖酸(CHA)和 RO 提取的松花江水腐殖酸(SHA)的吸附和氧化

实验中使用的 CHA 和 SHA 的 SUVA 值分别为 2.8 m⁻¹和 1.3 m⁻¹,这表明 CHA 具有更强的芳香性。两者的凝胶过滤色谱(HPLC-GFC)图如图 5 所示,结果表明 SHA 比 CHA 的分子量分布范围宽,CHA 主要成分是分子量接近的大分子物质,保留时间为 10 min 以后的峰与溶液中的无机阴离子有关。RO 浓缩水中有机物的同时,也截留了无机离子^[8],所以 RO 提取的 SHA 溶液中无机离子的浓度明显比 CHA 高。

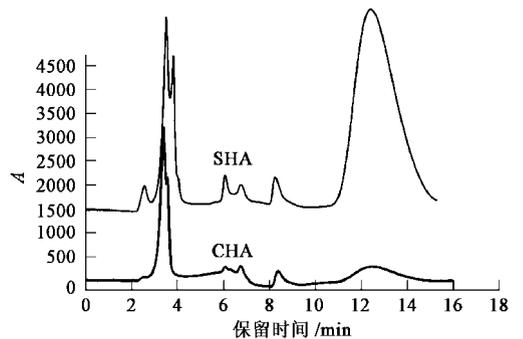


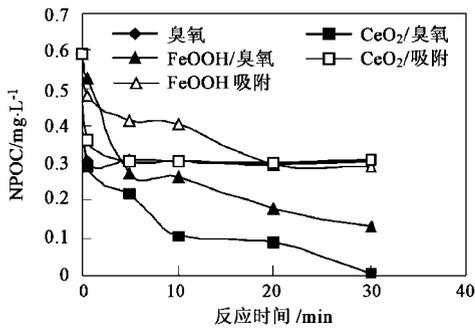
图 5 CHA 和 SHA 的 HPLC-GFC 谱图

Fig.5 HPLC-GFC spectrum of CHA and SHA

对 CHA 的吸附和氧化结果如图 6 所示,臭氧单独氧化对 NPOC(不可吹脱有机碳)的去除都发生在 2 min 内,在这之后的反应时间里 NPOC 基本不变。与 FeOOH 相比 CeO₂ 对 CHA 的吸附要快得多,其

催化臭氧氧化对 NPOC 的去除率也较 FeOOH 高。

CeO₂ 表面的 Ce⁴⁺ 是更强的 Lewis 酸位,更强的配位中心离子,所以其对有机物的吸附强烈,这种强的吸附作用使其对 CHA 的催化臭氧氧化活性较高。FeOOH 表面 Fe³⁺ 的 Lewis 酸性较 Ce⁴⁺ 弱,与 CHA 较弱的吸附可能是其催化臭氧氧化去除 NPOC 效率较低的原因,另外吸附的存在也抑制了 FeOOH 表面羟基引发臭氧分解产生·OH。



[O₃]₀ = 1.6 mg/L, [O₃]₀ / TOC₀ = 2.7, pH = 7.6 ± 0.1, t = 16 °C, 催化剂投量为 250 mg/L

图 6 臭氧氧化和催化氧化对商品腐殖酸 (CHA) 的去除

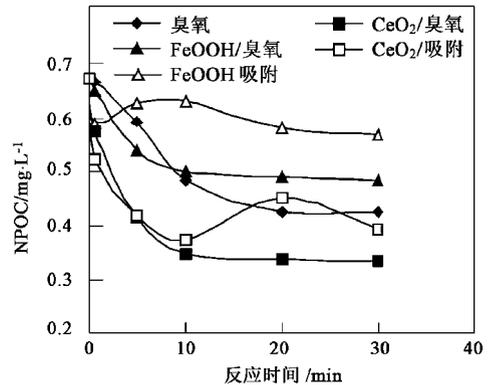
Fig. 6 Removal of commercial humic acid (CHA) by ozonation and catalytic ozonation

对 SHA 的吸附和氧化效果如图 7 所示。与 CHA 不同,臭氧单独氧化时 NPOC 降低幅度小,且去除也较缓慢,这可能与 SHA 的芳香性较弱有关。由于溶液中浓度较高的无机阴离子会与 FeOOH 和 CeO₂ 表面的金属离子络合,从而与腐殖酸分子争夺配位中心离子,所以这 2 种催化剂对 SHA 的吸附明显比对 CHA 的吸附弱。FeOOH 催化时 NPOC 的去除与单独臭氧氧化时相近,CeO₂ 催化时 NPOC 的去除与吸附效果相近,即两者都没有显示出催化臭氧氧化的活性。显然,无机阴离子与表面的络合吸附是产生这种结果的原因。究竟哪些无机阴离子的吸附会明显抑制氧化物的催化作用还需进一步研究。

3 结论

FeOOH 能够催化臭氧分解生成·OH,它对在其表面没有吸附的苯甲酸有催化臭氧氧化活性;在其表面有吸附的邻苯二甲酸阻碍了 FeOOH 这种催化作用的发挥。CeO₂ 表面的 Ce⁴⁺ 是较强的 Lewis 酸,它对邻苯二甲酸有较强的吸附作用,这种吸附有助于邻苯二甲酸的臭氧氧化去除,并且 CeO₂ 对氧化邻苯二甲酸产生的草酸根有催化臭氧氧化活性。FeOOH 和 CeO₂ 都可以催化臭氧氧化商品腐殖酸,

对腐殖酸吸附更强的 CeO₂ 催化作用更明显。反渗透法提取的松花江水腐殖酸含有大量的无机离子,无机阴离子和腐殖酸竞争 FeOOH 和 CeO₂ 表面的配位吸附中心,从而抑制了这 2 种氧化物催化臭氧氧化这种腐殖酸的能力。催化臭氧氧化在金属氧化物表面吸附能力不同的小分子有机污染物时,要考虑使用不同的氧化物催化剂。催化臭氧氧化天然有机物时,要使用吸附能力强的氧化物催化剂,同时必须考虑水中无机阴离子对催化的抑制。



[O₃]₀ = 1.6 mg/L, [O₃]₀ / TOC₀ = 2.34, pH = 7.6 ± 0.1, t = 16 °C, 催化剂投量为 250 mg/L

图 7 臭氧氧化和催化氧化对反渗透提取的松花江水腐殖酸 (SHA) 的去除

Fig. 7 Removal of RO concentrated humic acid (SHA) from Songhua River water by ozonation and catalytic ozonation

参考文献:

- [1] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation: Influence of humic substances [J]. Water Research, 1999, 33: 785 ~ 792.
- [2] Kasprzyk-Hordern B, et al. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639 ~ 669.
- [3] 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.环境科学,2005,26(2):78~82.
- [4] Stumm W. Chemistry of the solid-water interface [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1992. 24 ~ 37.
- [5] Andreozzi R, D'Apuzzo A, Marotta R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide [J]. Water Research, 2003, 36: 4691 ~ 4698.
- [6] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I non-dissociating organic compounds [J]. Water Research, 1983, 17: 173 ~ 183.
- [7] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15: 449 ~ 456.
- [8] Clair T H, Kramer J R, Sydor M, Eaton D. Concentration of aquatic dissolved organic matter by reverse osmosis [J]. Water Research, 1991, 25: 1033 ~ 1037.