

水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯

张涛, 陈忠林, 马军, 隋铭皓

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以实验室制备的水合氧化铁(Fe(OH)₃)为催化剂,研究了其催化臭氧氧化去除水中痕量难氧化有机物——硝基苯的效能,通过研究叔丁醇对催化反应的影响以及氧化物催化性能之间的对比,间接推断了催化反应的机理.探讨了催化剂投量、水质因素和催化剂重复使用对催化氧化硝基苯的影响.发现 Fe(OH)₃对臭氧氧化水中的痕量硝基苯有明显的催化活性,在本实验条件下,以蒸馏水为本底,反应 20 min 时催化氧化硝基苯的去除率比单独臭氧氧化高出 44.8%.这种催化作用遵循羟基自由基的途径,氧化物羟基含量多对催化反应有利.本实验条件下催化剂投量最佳为 100 mg/L,水溶液的 pH 值接近氧化物零电荷 pH 值(pH_{ZPC})时催化作用最明显,水中重碳酸根浓度为 2.38 mmol/L 时催化作用受到显著抑制.催化剂重复使用了 5 次,其催化活性基本没有变化,没有发现铁离子溶出.

关键词:催化臭氧氧化;硝基苯;羟基自由基;水合氧化铁

中图分类号:TU991.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)04-0043-05

Catalytic Ozonation of Trace Nitrobenzene in Water by Iron Hydroxide

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

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

Abstract: Laboratory produced iron hydroxide was tested for its activity in catalytic ozonation of trace nitrobenzene (NB) in water. The catalysis mechanism was deduced from the effect of *tert*-butanol on the reaction and the difference of catalytic activity between several typical transition metal oxides. Effects of catalyst dose, pH, bicarbonate ion, and times of catalyst reuse on NB removal were also examined. The iron hydroxide showed high catalytic activity on ozonation of NB with removal rate of NB dissolved in distilled water increased by 44.8% at reaction time of 20 min. The catalysis follows a hydroxyl radical pathway and is affected by density of hydroxyl groups on the oxide. An optimal catalyst dosage of 100 mg/L existed in this experiment. Solution pH near pH of zero charged surface of the oxide favored NB removal and bicarbonate concentration of 2.38 mmol/L significantly reduced it. The oxide was used for five times with no significant change of its activity and no dissolution was observed.

Key words: catalytic ozonation; nitrobenzene; hydroxyl radical; iron hydroxide

饮用水水源长期受到有机物的污染,常规的饮用水处理工艺以去除浊度和细菌为目的,对溶解性有机物的去除能力十分有限,因此自来水中有机物浓度普遍偏高.针对这种情况发展起来一些预处理和深度处理技术,其核心内容是利用氧化剂的氧化作用和固体吸附剂的吸附作用及负载微生物的生物降解作用去除水中的有机污染物.由于水中有机污染物种类繁多,许多是难化学氧化、难生物降解的,同时这些有机物又会是致癌物质或内分泌干扰物(如杀虫剂和除草剂),如果进入人体,积累到一定量,就会带来严重的危害.为了去除水中的难氧化有机物,近年来人们对高级氧化技术进行了大量研究.高级氧化以利用中间反应产生的强氧化性物质——羟基自由基($\text{OH}\cdot$)为特征,可以在给水处理中应用的高级氧化方法主要包括 H_2O_2 、UV 和 O_3 之间的组合,以及 O_3 /固体催化剂、 O_3 /固体催化剂这一方式,相对于其他方法更容易应用于实际生产,因此引起了许多研究者的兴趣.目前研究的催化剂基本上

是过渡金属氧化物,如 MnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 CuO ^[1~5],对贵金属如 Ru 也有一些报道^[6],但是由于涉及造价问题,应用有困难.

水合氧化铁(Fe(OH)₃)由于其特殊的结构,对臭氧氧化的催化过程可能会不同于其他的金属氧化物,本文对其催化臭氧氧化去除水中痕量的硝基苯进行了研究.硝基苯来源于炸药、印染、农药、医药等工业排放的废水,是一种典型的难化学氧化、难生物降解的有毒有机污染物.但是羟基自由基可以迅速氧化硝基苯[$k_{\text{OH}\cdot} = 2.2 \times 10^9 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$],因此,可以采用硝基苯为羟基自由基的一种探测物质.

1 实验材料与方法

实验中水合氧化铁为碱沉淀法制得,将沉淀物在 70℃干燥 16h 或在更高的温度下处理,把所得固

收稿日期:2003-08-02;修订日期:2003-09-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50008004)

作者简介:张涛(1979~),男,博士生,研究方向为水深度处理技术.

体研细,过筛,取粒径为 0.3 ~ 0.075 mm 的部分备用.制备得到的催化剂样品经 X-射线衍射分析,确认为具有一定晶型的水合氧化铁,纯度为 100%.

由于硝基苯在天然水中含量较低,属痕量有机污染物,因此实验中采用较低浓度的硝基苯溶液,即取一定体积的储备液(1.202 mg/L),将其用蒸馏水稀释 200 倍,所得溶液再用蒸馏水或自来水稀释至浓度为 45.08 μg/L.

臭氧发生器为清华大学通力臭氧技术中心产 XFZ-58I 型高中频臭氧发生器,通过调节氧气流量、臭氧发生器电流和通气时间控制臭氧的投量.

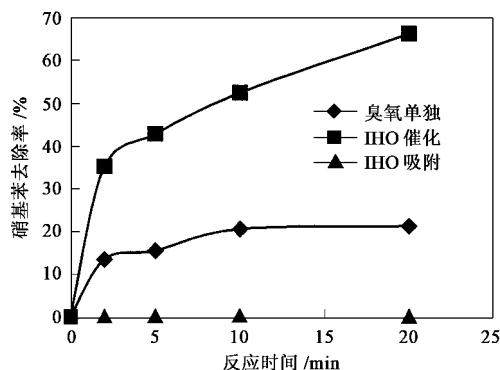
反应在一内径 6 cm,高 35 cm 的柱状玻璃反应器内进行.向 600 mL 硝基苯溶液中通同样时间的臭氧气后,加入氧化物颗粒,开启磁力搅拌器搅拌反应,定时取样,用过量硫代硫酸钠溶液终止反应,经 0.45 μm 滤膜过滤后,用重蒸苯萃取,气相色谱法测剩余硝基苯浓度^[7].仪器采用带有电子捕获检测器的鲁南化工仪器厂产 SP-502 型气相色谱仪.气相色谱条件:色谱柱长 2 m,内径 4 mm 玻璃柱;固定相 10%OV-101,Chromsorb W 担体(60 ~ 80 目);汽化室温度 200 °C,柱温 180 °C,检测室温度 200 °C;气体流量(高纯氮)20 mL/min.

2 实验结果与讨论

2.1 催化氧化对以自来水和蒸馏水为本底的硝基苯的去除

分别以蒸馏水和自来水为本底配制含硝基苯的水样,蒸馏水样用磷酸盐缓冲溶液调 pH 值,对这 2 种水样分别进行臭氧氧化、IHO 催化臭氧氧化和 IHO 吸附的实验,实验结果如图 1、图 2.从图 1 可以看出,以蒸馏水为本底, O₃ 氧化硝基苯的速度缓慢,20 min 时的去除率只有 21.22%,大部分的去除发生在 2 min 以内,10 min 以后去除甚微.这个现象符合 O₃ 在水中分解的两段理论^[8],即通常加入到天然水中的臭氧,其消耗分为 2 个步骤:快速消耗和在其之后的缓慢分解,第 1 步也称为 ID 阶段(instantaneous ozone demand),这一阶段水中的天然有机物(NOM)或还原性物质消耗一部分臭氧生成羟基自由基(OH·),OH·的氧化是去除硝基苯的主要原因.以 IHO 为催化剂时,去除效果有了明显增加,20 min 时的去除率为 66%,接近 5%的去除发生在 2 min 以内,与 O₃ 单独氧化不同的是,2 min 及 10 min 后去除率仍有明显的增加.此 IHO 投量时没有检测到 IHO 对硝基苯的吸附去除.由于氧化物表面 -OH 易于

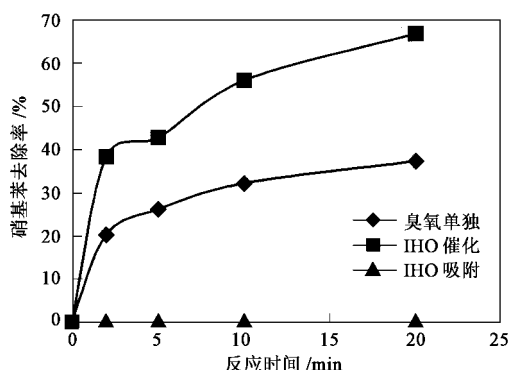
吸附有孤电子对和 π 键电子的分子,对苯系物分子,苯环上电子云密度增加则易被吸附,而 -NO₂ 作为吸电子基团降低了苯环上的电子云密度,所以理论上氧化物吸附硝基苯的能力也是弱的.



(pH = 6.7, 臭氧投量 = 6.0 mg/L, 水合氧化铁投量 = 100 mg/L)

图 1 水合氧化铁催化臭氧氧化去除蒸馏水样中的硝基苯

Fig.1 Catalytic ozonation of nitrobenzene dissolved in distilled water by IHO



(pH = 7.0, 臭氧投量 = 6.0 mg/L, 水合氧化铁投量 = 100 mg/L)

图 2 水合氧化铁催化臭氧氧化自来水本底中的硝基苯

Fig.2 Catalytic ozonation of nitrobenzene dissolved in tap water by IHO

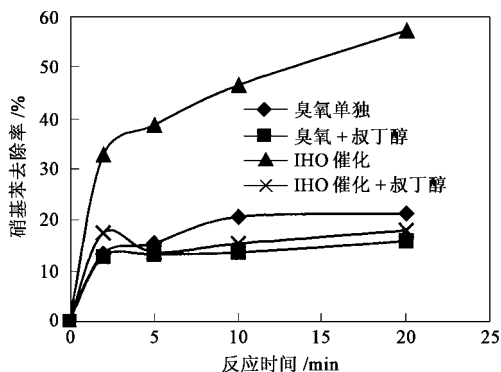
在图 2 中,比较了用自来水为本底时氧化、吸附与催化氧化去除硝基苯的情况.比较图 1 和 2,可以看出在用自来水为本底时,单独臭氧氧化对硝基苯的去除有所升高,这可能是自来水中的有些杂质(如腐殖质类物质)与臭氧反应生成了一些强氧化性的物质,如羟基自由基 OH·^[9].另外,自来水配水样时仍然没有检测到单独 IHO 吸附对硝基苯的去除,虽然硝基苯的吸附很少,但是催化氧化仍比单独氧化有较高的去除率,这就是说硝基苯的吸附在催化反应中并不是决定性的步骤,臭氧在氧化物表面分解产生的强氧化性物质向溶液中的转移速度可能是决定性的.

2.2 IHO 催化 O₃ 氧化去除硝基苯的机理探讨

2.2.1 溶液中的羟基自由基氧化

以上结果表明臭氧单独氧化硝基苯的去除率很低,反应速度慢;而催化氧化的去除率高得多;催化剂对硝基苯的吸附去除率很低.硝基苯的氧化降解机理肯定不是臭氧的直接氧化,推测是由于催化产生了强氧化性的羟基自由基($\text{OH}\cdot$),从而改变了反应历程,使硝基苯的去除更容易.为了验证催化臭氧氧化降解硝基苯的机理,证明催化氧化中羟基自由基起主要氧化作用,在实验中加入自由基抑制剂叔丁醇,检查抑制剂对催化氧化反应的影响程度,依此结果来断定假设.叔丁醇与羟基自由基的反应常数为 $k = 5 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [10],它与羟基自由基反应生成一惰性中间物质,从而终止臭氧分解链反应 [11],因此,叔丁醇是一种非常强的自由基抑制剂.

如图 3 所示,加入催化剂使硝基苯的去除率大大提高,而在水中引入较高浓度的叔丁醇 (50 mg/L),硝基苯的去除就受到非常显著的抑制,甚至低于臭氧单独氧化时的水平.对于单独臭氧氧化来说,加入叔丁醇也使反应受到抑制.因此,叔丁醇的存在有效抑制了水中羟基自由基的生成和它对硝基苯的氧化反应.这也间接证明了臭氧催化氧化过程为羟基自由基反应的机理.



(以蒸馏水为本底,磷酸盐调 $\text{pH} = 6.7$,

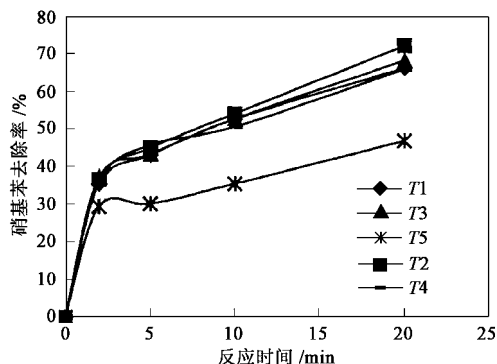
臭氧投量 = 6.0 mg/L,水合氧化铁投量 = 200 mg/L)

图 3 叔丁醇对水合氧化铁催化臭氧氧化硝基苯的影响

Fig. 3 Effect of *tert*-butyl alcohol on IHO catalyzed ozonation of nitrobenzene

2.2.2 氧化物的羟基基团对催化反应的影响

由催化剂样品的热重、差热分析结果发现,在 513 K 左右催化剂样品有一个明显的失重、吸热现象,这是羟基缩合失水和发生晶相转变造成的,在这之前的失重认为是表面结合水的蒸发所致.因此,利用在 5 种温度下处理 IHO 粉末得到的氧化物为催化剂,考察了 IHO 的结合水和结合羟基对催化反应的影响,实验结果如图 4 所示.



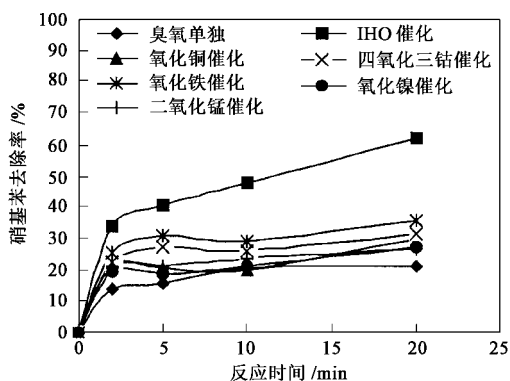
($T_1 = 343 \text{ K}$, $T_2 = 393 \text{ K}$, $T_3 = 453 \text{ K}$, $T_4 = 513 \text{ K}$, $T_5 = 773 \text{ K}$;

$\text{pH} = 6.7$,臭氧投量 = 6.0 mg/L,氧化物投量 = 200 mg/L)

图 4 氧化物制备温度对其催化臭氧氧化硝基苯的影响

Fig. 4 Effect of preparation temperature of the oxide on its catalytic activity in the ozonation of nitrobenzene

从实验结果看,催化剂活性按其制备温度排序为 $T_2 > T_3 > T_1 > T_4 > T_5$,说明催化剂失去部分结合水对反应是有利的, T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 效果相差不大,催化剂的制备温度升高,其机械强度增大,因此实际催化剂制备时可以选择高一些的温度.温度升高到 773 K 时水合氧化铁已绝大部分转变成氧化铁,这时的催化效果明显降低,这说明催化剂的结合羟基(结构中的或表面的)在催化反应中起着重要作用.水合氧化物在水中能形成比其它的氧化物更高层次的羟基化表面,它的这种特性有可能更有利于催化臭氧氧化硝基苯,因此实验中对比了 IHO 和应用用于催化臭氧氧化研究的几种典型过渡金属氧化物的催化活性(图 5).



(磷酸盐调 $\text{pH} = 6.7$,臭氧投量 = 6.0 mg/L,氧化物投量 = 0.5 g/L)

图 5 水合氧化铁与几种单组分氧化物催化活性的对比

Fig. 5 Catalytic activity comparison of IHO with other typical transition metal oxides in ozonation of nitrobenzene

由图 5 可见,5 种典型过渡金属氧化物都有一定的催化活性,对硝基苯的催化去除率排序:氧化铁 > 四氧化三钴 > 氧化铜 > 二氧化锰 > 氧化镍.与

IHO 相比这 5 种氧化物催化氧化硝基苯的去除率明显低.金属氧化物由于表面金属离子配位不饱和,在水中都会形成表面羟基,如果是这种表面羟基起催化作用,那么表面羟基的含量应该和催化作用有联系.IHO 比其它金属氧化物有更高的催化活性,一方面是因为 IHO 本身的结构使其具有较大的比表面积,羟基密度较其它氧化物大^[12];另一方面可能是结构中的羟基直接参与催化臭氧氧化的反应.

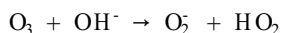
2.3 影响因素分析

2.3.1 催化剂投量对去除硝基苯的影响

图 6 表示了催化剂 IHO 不同投量时催化臭氧氧化对以蒸馏水为本底硝基苯的去除效果.IHO 投量为 100 mg/L 时硝基苯的催化氧化去除效果最好.投量为 100 mg/L 时效果好于 50 mg/L 时,这说明催化剂的表面有正的影响,从图 1 知 IHO 投量为 100 mg/L 时没有对硝基苯的吸附去除,因此可以理解为催化剂表面增多时,其对 O_3 的吸附量变大,中间性强氧化性物质的产量增多.催化剂表面增加, $OH\cdot$ 生成的机会应该更多,而当 IHO 投量增至 200 mg/L 时,对硝基苯的去除效果反而下降.由前面的讨论知道,硝基苯的氧化去除很可能是溶液中反应占主导,那么在催化剂表面形成的自由基向溶液中的扩散应该是速度控制步骤, $OH\cdot$ 之间可以复合,催化剂表面增加, $OH\cdot$ 的复合也会增加.所以增加催化剂的投量对反应有正负 2 方面的影响,催化剂的投量有最佳值,这一最佳值受传质速度的影响,应视具体的水温、水流紊动情况及反应物种类和浓度而定.

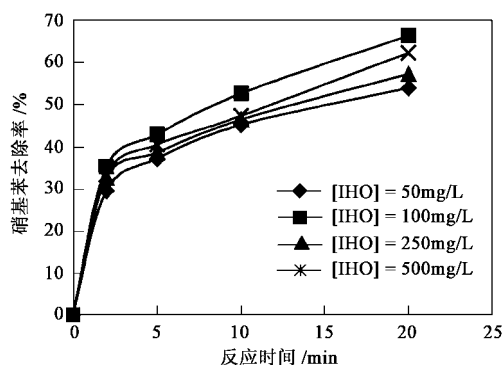
2.3.2 pH 值的影响

图 7 为不同的 pH 值条件下,反应 10 min 后臭氧氧化和 IHO 催化臭氧氧化分别对以蒸馏水为本底硝基苯的去除情况.可见 pH 值对 IHO 催化 O_3 氧化和 O_3 单独氧化有显著的影响. OH^- 是 O_3 分解链反应的引发剂^[13]:



O_2 和 HO_2 是 O_3 分解链反应的中间物质,这就是 OH^- 能启动 O_3 分解链反应产生 $OH\cdot$ 的原因. pH 值升高,即 OH^- 浓度增加,有利于 O_3 分解链反应的发生,生成更多的 $OH\cdot$,从而硝基苯的去除率升高. pH 值对 2 种氧化方式的影响规律相同,只是 IHO/ O_3 在中偏酸性条件下去除率升高得快.在中性 pH 值附近 2 种氧化方式去除效果相差最大;在酸性和碱性条件下两者去除率接近. IHO 的表面零电荷

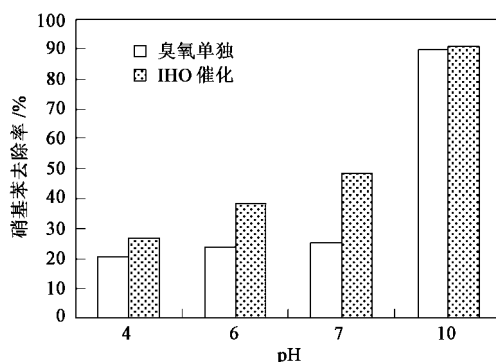
pH 值 (pH_{zpc}) 约为 7~8. $pH > pH_{zpc}$ 时表面带负电荷, $pH < pH_{zpc}$ 时表面带正电荷,所以从实验结果看,氧化物表面带正电,对催化臭氧氧化硝基苯不利,也就是不利于羟基自由基的形成. $pH = 10.5$ 时,水中每 1 mol 的 O_3 分解可以生成 $0.55 \text{ mol} \pm 0.08 \text{ mol}$ 的 $OH\cdot$ ^[9],所以高 pH 值时,溶液中产生的 $OH\cdot$ 对硝基苯的氧化去除成为主导因素.



($pH = 6.7$, 臭氧投量 = 6.0 mg/L)

图 6 水合氧化铁投量对其催化臭氧氧化硝基苯的影响

Fig. 6 Effect of IHO dosage on the catalytic ozonation of nitrobenzene



(以蒸馏水为本底, 臭氧投量 = 6.0 mg/L, IHO 投量 = 100 mg/L, 反应时间为 10 min)

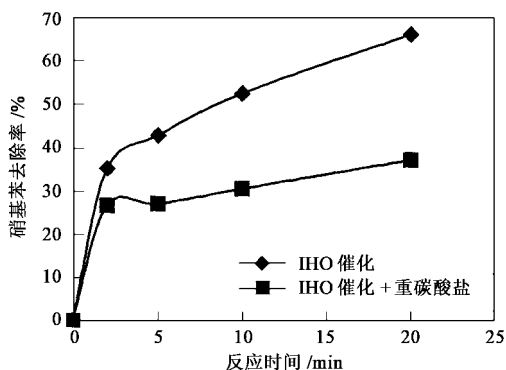
图 7 pH 值对水合氧化铁催化臭氧氧化硝基苯的影响

Fig. 7 Effect of pH value on IHO catalyzed ozonation of nitrobenzene

2.3.3 重碳酸盐碱度的影响

自然界水体中某些无机离子(如 HCO_3^- / CO_3^{2-})的含量通常比要去除的微污染有机物高得多.这些无机离子与 $OH\cdot$ 有较高的反应活性(HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与 $OH\cdot$ 的二级反应速率常数分别为 $7.9 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.2 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[14],可以作为 $OH\cdot$ 的抑制剂使目标化合物的去除率明显降低.天然水中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之间存在着平衡,在中性 pH 值条件下无机碳主要以 HCO_3^- 形式存在,其在地表水和地下水中的浓度一般为 50 ~

200 mg/L. 本试验研究了 HCO_3^- 对反应的影响. 如图 8, 在 NaHCO_3 投量为 200 mg/L ($[\text{HCO}_3^-] = 2.38 \text{ mmol/L}$) 的情况下, HCO_3^- 对催化反应有着明显抑制. 重碳酸根在 IHO 表面的吸附作用很弱, 但它对催化反应的影响如此显著, 这就进一步证明催化氧化硝基苯的反应是溶液中的反应. 因此, 在催化臭氧氧化去除弱吸附的有机物时, 重碳酸盐碱度高是不利的.



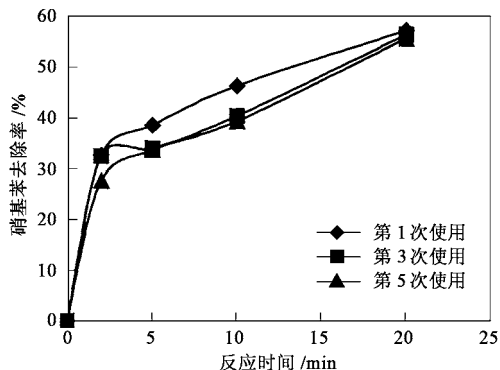
(磷酸盐调 $\text{pH} = 6.7$, 臭氧投量 = 6.0 mg/L,
 NaHCO_3 投量 = 200 mg/L, IHO 投量 = 100 mg/L)

图 8 重碳酸盐碱度对水合氧化铁催化臭氧氧化硝基苯的影响

Fig. 8 Effect of bicarbonate ion of IHO catalyzed
 ozonation of nitrobenzene

2.3.4 催化剂重复使用对催化效果的影响

图 9 为不同使用次数的催化剂的催化效果, 可以看到催化剂在第 3 次和第 5 次使用时开始阶段的硝基苯去除率较第 1 次使用时的稍低, 但在 20 min 时去除效果就基本相同, 所以在所试验的次数内催化剂使用次数对其催化能力影响不大, 这也是 IHO 能用于实际水处理的必要条件.



($\text{pH} = 6.7$, 臭氧投量 = 6.0 mg/L, IHO 投量 = 200 mg/L)

图 9 氧化物颗粒重复使用时催化臭氧氧化硝基苯的情况

Fig. 9 Effect of reuse time on IHO catalyzed ozonation
 of nitrobenzene

另外通过扫描电镜和 X-射线衍射分析, 重复使

用没有使 IHO 表面结构和组成发生变化; 反应后的水溶液中的离子态铁含量在原子吸收光谱检测限以下, 可以肯定铁的溶出极少.

3 结论

IHO 对臭氧氧化水中的痕量硝基苯有明显的催化作用, 这种催化作用是通过 IHO 催化臭氧分解生成羟基自由基实现的. 氧化物结合的羟基基团对催化反应有重要影响, 羟基含量增加对催化反应是有利的. 催化剂投量存在最佳值; 水溶液 pH 值接近氧化物表面零电荷 pH 值 (pH_{zpc}) 时催化作用最明显; 水中重碳酸盐碱度对催化臭氧氧化弱吸附的物质有抑制作用; 催化剂 IHO 可以重复使用.

参考文献:

- [1] Beltrón FJ, Rivas FJ, Montero de Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **39**: 221 ~ 231.
- [2] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, Marotta R, Tufano V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, **138**: 75 ~ 81.
- [3] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R, Tufano V. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese[J]. Water Research, 1998, **32** (5): 1492 ~ 1496.
- [4] Naydenov A, Mehandjiev D. Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone[J]. Applied Catalysis A: General, 1993, **97**: 17 ~ 22.
- [5] Legube B, Leitner NKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, **53**: 61 ~ 72.
- [6] Delanoë F, Acedo B, Leintner KV, Legube B. Relationship between the structure of Ru/CeO_2 catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, **29**: 315 ~ 325.
- [7] 孙加飞, 马军, 隋军. 气相色谱法测定水中痕量硝基苯[J]. 理化检验——化学分册, 1993, **29**(5): 275 ~ 276.
- [8] Hoigné J, Bader H. Characterization of water quality criteria for ozonation processes Part II: Life time of added ozone[J]. Ozone: Science and Engineering, 1994, **16**(2): 113 ~ 120.
- [9] Staehelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. Environmental Science and Technology, 1985, **19**: 1206 ~ 1213.
- [10] 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.
- [11] 蔡国庆. 臭氧催化氧化去除水中高稳定性有机污染物的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
- [12] Elizavova G L, et al. Hydroxides of transition metals as artificial catalysts for oxidation of water to dioxygen[J]. Catalysis Today, 2000, **58**: 71 ~ 78.
- [13] Park H S, Hwang T M, Kang J W, Choi H C. Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate[J]. Water Research, 2001, **35**(11): 2607 ~ 2614.
- [14] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 252 ~ 253.