

聚合硅酸铁催化臭氧氧化硝基氯苯的效能

刘 玥, 陈忠林, 杨 磊, 沈吉敏, 翟 旭

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, zhonglinchen@163.com)

摘 要: 为了考察实验室合成的聚合硅酸铁在臭氧氧化过程中的作用以及在实际工程中的应用价值, 用聚合硅酸铁为催化剂, 研究了在静态试验和连续流实验两种反应体系中催化臭氧氧化去除硝基氯苯(CNBs)的效能. 静态实验结果表明, 在去离子水本底条件下, 催化臭氧氧化与单独臭氧氧化相比可以使2-氯硝基苯(*o*CNB), 3-氯硝基苯(*m*CNB)和4-氯硝基苯(*p*CNB)去除率分别提高41%、39%和46%;在自来水本底条件下也可分别提高27%、30%和27%;在以自来水为本底的连续流实验中聚合硅酸铁催化臭氧氧化与单独臭氧氧化相比可使*o*CNB、*m*CNB和*p*CNB的去除率分别提高20%、24%和20%. 叔丁醇对催化臭氧氧化的抑制作用表明聚合硅酸铁催化臭氧氧化CNBs的作用机理是以羟基自由基为主的间接氧化过程.

关键词: 硝基氯苯; 聚合硅酸铁; 催化臭氧氧化; 羟基自由基

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)06-0914-05

Iron silicate polymer catalyzed ozonation for removing chloronitrobenzenes in drinking water

LIU Yue, CHEN Zhong-lin, YANG Lei, SHEN Ji-min, ZHAI Xu

(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhonglinchen@163.com)

Abstract: In order to study the function and the application value of iron silicate polymer, a series of experiment were conducted in different ozonation reaction systems for degradation of chloronitrobenzenes(CNBs) in aqueous solution. Static test results showed that the iron silicate polymer was activated in catalytic ozonation for degradation CNBs not only in distilled water, but also in tap water; compared with the ozone alone, in deionized water condition, catalyzed ozonation could make the removal efficiency of *o*CNB, *m*CNB and *p*CNB enhanced by 41%, 39% and 46% respectively; in tap water condition, catalyzed ozonation could make the removal efficiency of *o*CNB, *m*CNB and *p*CNB enhanced by 27%, 30% and 27% respectively. In a continuous flow process under the tap water condition, catalyzed ozonation could enhance the removal efficiency of *o*CNB, *m*CNB and *p*CNB by 20%, 24% and 20% respectively. As tert-butyl alcohol can inhibit the efficiency of catalyzed ozonation of CNBs, the mechanism of iron silicate polymer enhanced ozone oxidation of CNBs can be identified as that iron silicate polymer catalyzed ozone to decompose into hydroxyl radicals which further break up the molecule of CNBs.

Key words: chloronitrobenzenes(CNBs); iron silicate polymer; catalyzed ozonation; hydroxyl radicals

随着新型工业的不断出现,尤其是有机化工、石油化工、医药、农药化肥、杀虫剂及除草剂等工

业的飞速发展,进入水环境的微量有机污染物(MOP)的种类和数量都在不断地增加.微量有机污染物在天然水体中含量较低,一般为 $\mu\text{g/L}$.这类有机污染物相当稳定,以微量浓度长期作用于生态系统,不易被生物降解,易于在生物体内富集,且大多数具有三致(致突变、致畸形、致癌变)作用.水体中的硝基氯苯是一类常见的MOP,主

收稿日期: 2010-03-01.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA06Z339);
水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-003).

作者简介: 刘 玥(1983—),女,博士研究生;
陈忠林(1967—),男,教授,博士生导师.

要来源于燃料、杀虫剂、农药和橡胶制品等工业排放的废水^[1]。

以去除浊度和细菌为目的的常规饮用水处理工艺对 MOP 的去除能力十分有限。针对这种情况,采用强氧化剂氧化分解水中的有机污染物,使污染物转变成诸如 H_2O 、 CO_2 和无机盐等无害的无机化合物的预处理和深度处理技术近年来被广泛应用。目前能够用于给水处理的强氧化剂主要有氯、二氧化氯、高锰酸钾、过氧化氢和臭氧等。

臭氧氧化法是一种较安全的饮用水处理技术,使用臭氧和以臭氧为基础的高级氧化法作为预处理或深度处理的工艺是近年来研究的热点。但单独臭氧氧化工艺存在臭氧利用率不高、不易彻底矿化有机物并且易产生一些毒性较高的副产物等缺点^[2]。在臭氧氧化反应过程中加入催化剂后,催化剂的多相表面能有效的促进臭氧的分解及羟基自由基的生成,从而提高臭氧的利用率和氧化分解有机物的能力。在给水处理中应用较多的催化臭氧氧化组合包括 O_3/H_2O_2 、 O_3/UV 和 O_3 /金属氧化物等。金属氧化物如 MnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 $CoOOH$ 、 $FeOOH$ 和 Al_2O_3 等常被用作固体催化剂应用于臭氧催化体系^[3-7]。聚硅酸金属盐是一类新型无机高分子絮凝剂,具有电中和和吸附架桥的作用,混凝效果好,易于制备,价格便宜,是目前水处理中的研究热点。但聚合硅酸金属盐在催化臭氧氧化领域中的应用还鲜有报道。

本实验以实验室合成的聚合硅酸铁为催化剂,考察静态和动态两种不同催化臭氧氧化工艺对水中痕量的 2-氯硝基苯(*o*CNB)、3-氯硝基苯(*m*CNB)和 4-氯硝基苯(*p*CNB)等硝基氯苯类物质 CNBs 的去除效能,并初步探讨其降解机理。

1 材料与方法

1.1 实验方法

催化臭氧氧化静态实验是在容积为 1.2 L 拟平底烧瓶反应器中进行。臭氧发生器(CF-G-3-010g,青岛国林)以工业纯氧气为气源,臭氧产量 0~10 g/h。向含有 1 L 蒸馏水(预调 pH)的反应器中通入 O_3/O_2 混合气体,达到所需的臭氧浓度后停止曝气,迅速向反应器内加入所需质量的催化剂和 CNBs 储备溶液,开启磁力搅拌器进行搅拌反应。分别在 0,1,3,5,10,20 和 30 min 定时取样,样品用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液终止氧化反应。

连续流实验是在有效容积为 1 L 的玻璃反应柱中进行。向催化反应柱中加入 500 mg 聚合硅酸铁催化剂,开启蠕动泵以 50 mL/min 速度向反应

器中连续注入以自来水为本底、质量浓度为 100 $\mu g/L$ 的 CNBs 溶液,水力停留时间 20 min,同时向两反应器中连续通入流速为 0.3 L/min 的臭氧化气体。臭氧反应柱和催化反应柱内径均为 50 mm,高为 650 mm,距底部 50 mm 处固定有砂芯曝气板,出水口距曝气板 510 mm。用蠕动泵和止水夹调节流量,使两反应柱进出水流量相等,保证水在反应柱中的停留时间一致。尾气由 KI 吸收。装置启动后连续运行 3 h 后关闭,分别在 20,60,120 和 180 min 时从出水口取样。由于在连续流实验过程中 4 个取样时段的出水水质相差不大,故催化臭氧化和单独臭氧氧化出水的 CNBs 去除率都采用 4 个水样的 CNBs 去除率的平均值表示。

在考察催化剂吸附效能试验时,向反应器中通入空气,其他条件与催化臭氧氧化的一致。

1.2 催化剂的制备

将一定量的硅酸钠水溶液缓慢的滴加到硝酸铁溶液中,并不停的搅拌使之充分反应、活化,用超纯水反复洗涤至上清液 pH 为中性、烘干、研磨、过筛,选取粒径在 0.1~0.5 mm 部分备用。经傅里叶红外分析(FTIR)和 X 射线荧光光谱分析(XPS)确认该混合物为聚合硅酸铁盐。

1.3 分析方法

采用靛蓝法测定水中溶解性臭氧浓度^[8]。

水中 CNBs 的浓度采用 1200 型高效液相色谱(安捷伦,美国)测定,样品经过 C18 液相色谱柱分离,以甲醇:水=80:20(体积比)为流动相,水样经过自动进样器注入液相色谱仪中然后在 260 nm 波长下测定其浓度。

2 结果与讨论

2.1 静态实验

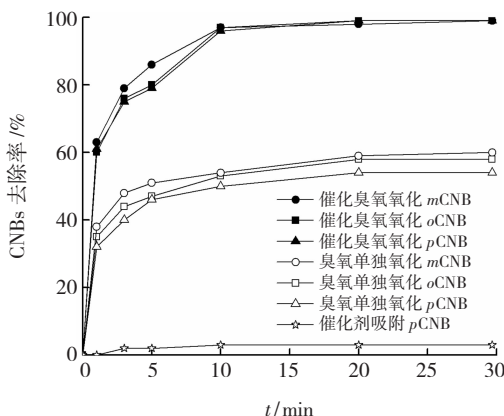
2.1.1 聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 效能

首先以去离子水配水,比较单独臭氧氧化和聚硅酸铁催化臭氧氧化对水中 CNBs 的去除效果,同时以 *p*CNB 为例考察单独聚合硅酸铁催化剂的吸附性对 CNBs 的去除效果。结果见图 1。

从图 1 可以看出,无论是单独臭氧氧化还是催化臭氧氧化 *p*CNB 均最难去除。单独臭氧氧化时,*m*CNB,*o*CNB 和 *p*CNB 的去除率分别为 60%, 58% 和 53%,表明单独臭氧氧化对 CNBs 的氧化能力有限。聚合硅酸铁对 *p*CNB 的吸附能力很弱,在 30 min 内,单独催化剂对 *p*CNB 的吸附去除率仅为 3%,表明催化剂的吸附作用对 CNBs 的去除能力很低。投加 100 mg/L 聚硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 时,反应 30 min 后 CNBs 去除率均可分别达到 99% 以上,较单独

臭氧氧化 CNBs 分别提高了 39%、41% 和 46%。

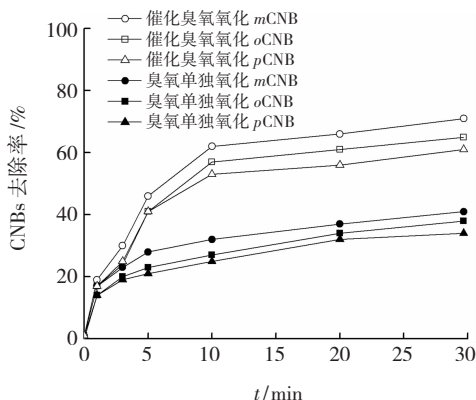
聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 去除率远大于单独臭氧氧化去除率和催化剂吸附去除率二者之和。由此表明聚合硅酸铁在臭氧氧化过程中具有良好的催化效果。



注: pH = 7.1, $[O_3]_0 = 0.6 \text{ mg/L}$, 聚合硅酸铁投量 100 mg/L , $[CNBs]_0 = 100 \text{ }\mu\text{g/L}$ 。

图 1 聚合硅酸铁催化臭氧氧化去离子水中 CNBs 的效能

为进一步考察聚合硅酸铁对实际水体中 CNBs 的催化臭氧氧化去除效果,以自来水为本底配制含 CNBs 的实验用水进行实验,结果如图 2 所示。单独臭氧氧化去除自来水中 CNBs 的去除率相比去离子水本底时有明显的降低。氧化 30 min 时 oCNB, mCNB 和 pCNB 的去除率分别为 38%、41% 和 34%。去除率的降低可能是由于自来水中相对复杂的成分导致的,自来水的 TOC 质量浓度较高为 3.4 mg/L ,溶液中的 TOC 与 CNBs 共同竞争与臭氧反应,使得 CNBs 的去除率明显下降。加入一定量的聚合硅酸铁催化剂后, CNBs 的去除效果比单独臭氧氧化有大幅提高,氧化 30 min 后 oCNB, mCNB 和 pCNB 的去除率分别为 65%、71% 和 61%,与单独臭氧氧化相比分别提高了 27%、30% 和 27%。



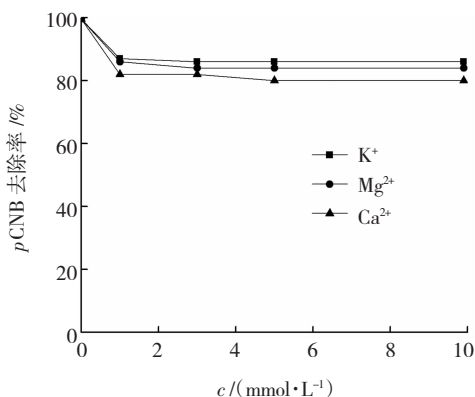
注: pH = 7, $[O_3]_0 = 0.6 \text{ mg/L}$, 聚合硅酸铁投量 100 mg/L , $[CNBs]_0 = 100 \text{ }\mu\text{g/L}$ 。

图 2 聚合硅酸铁催化臭氧氧化自来水中 CNBs 的效能

2.1.2 水中无机离子对聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 去除的影响

非均相催化臭氧氧化是发生在固液表面的复杂反应,与催化剂的表面性质有关^[9]。聚合硅酸金属盐具有特殊的表面性质,使其可以电中和、吸附架桥、络合水中无机离子。催化剂表面络合无机离子后,催化活性会发生变化,从而影响有机污染物的去除效果。所以有必要讨论无机离子含量对聚合硅酸铁催化臭氧氧化反应的影响。本实验以 pCNB 为目标污染物代表,用去离子水配水,在反应体系中分别加入 0, 1, 3, 5 和 10 mmol/L 的常见无机离子进行模拟实验,考察不同离子浓度对聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 的影响。讨论阳离子影响时投加的均为硝酸盐,而讨论阴离子影响时,投加的均为钠盐。反应 30 min 后取样测定不同离子强度水体中 pCNB 的含量,实验结果如下。

(1) 阳离子的影响:从图 3 可以看出, Ca^{2+} 、 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度从 0 升高到 1 mmol/L, pCNB 的去除率分别下降 18%、14% 和 16%。而各个金属离子浓度继续增大到 10 mmol/L pCNB 的去除率基本没有变化。说明水体中金属离子的含量对聚合硅酸铁催化臭氧氧化去除 CNBs 有一定的抑制作用。这可能是由于加入的金属离子与催化剂中聚硅酸分子的表面基团发生相互作用,从而影响了催化剂表面特性,降低了催化活性。



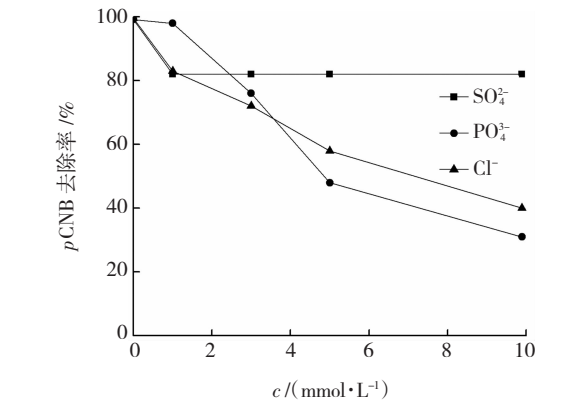
注: pH = 7.1, $[O_3]_0 = 0.6 \text{ mg/L}$, 聚合硅酸铁投量 100 mg/L , $[pCNB]_0 = 100 \text{ }\mu\text{g/L}$, 氧化时间均为 30 min。

图 3 金属离子浓度对催化臭氧氧化 pCNB 的影响

(2) 阴离子的影响:实验中选取水体中常见的阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 研究无机离子含量对聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 的影响,结果见图 4。

SO_4^{2-} 浓度对聚合硅酸铁催化臭氧氧化有轻微的抑制作用,随着 SO_4^{2-} 离子浓度从 0 mmol/L 增大到 1 mmol/L, pCNB 的去除率降低了约 16%。

而 SO_4^{2-} 离子浓度继续增大至 10 mmol/L 后, $p\text{CNB}$ 的去除率基本没有变化. Cl^- 浓度对聚合硅酸铁催化臭氧氧化去除 $p\text{CNB}$ 有很大的抑制作用. 从图 4 中可以看出随着氯离子浓度从 0 mmol/L 增大到 10 mmol/L, $p\text{CNB}$ 的降解速率下降了 58%. 产生这种现象的原因可能是 Cl^- 离子本身具有还原性与溶液中的部分氧化剂发生反应, 最终导致催化臭氧氧化 $p\text{CNB}$ 的去除效果降低. PO_4^{3-} 浓度对聚合硅酸铁催化臭氧氧化 $p\text{CNB}$ 的影响最大. 实验考察的 0 mmol/L 和 1 mmol/L 的 PO_4^{3-} 离子浓度对 $p\text{CNB}$ 的去除效果相差不到 5%, 但随着 PO_4^{3-} 离子浓度从 1 mmol/L 增加到 10 mmol/L, $p\text{CNB}$ 的去除效果呈现梯度变化, 降解效果大幅度降低. 产生这种现象的原因可能是由于 PO_4^{3-} 离子是一种自由基捕获剂同时还具有很强的络合能力, 一方面能与自由基快速反应, 从而减慢自由基氧化 $p\text{CNB}$ 的反应速率, 同时其强的络合能力可能影响催化剂表面特性从而影响催化活性.



注: pH = 7.1, $[\text{O}_3]_0 = 0.6 \text{ mg/L}$, 聚合硅酸铁投量为 100 mg/L, $[p\text{CNB}]_0 = 100 \text{ }\mu\text{g/L}$, 氧化时间均为 30 min.

图 4 阴离子浓度对催化臭氧氧化 $p\text{CNB}$ 的影响

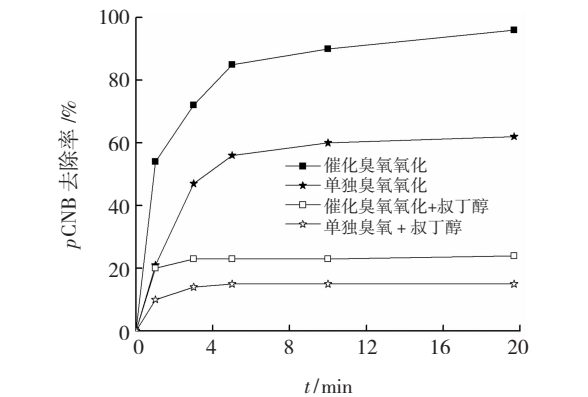
2.1.3 聚合硅酸铁催化臭氧氧化水中 CNBs 机理初探

在非均相催化臭氧氧化作用机理的众多解释中, 关键的问题是探讨有机物的反应是以直接反应为主还是以通过产生自由基的间接反应为主.

聚合硅酸铁催化臭氧氧化效能实验结果表明, 催化臭氧氧化对 CNBs 的去除率远高于臭氧单独氧化和催化剂吸附对 CNBs 的去除率之和, 由此可以推测, 在 CNBs 的氧化降解过程中产生了氧化性更强的羟基自由基, 从而改变了反应的历程. 为了验证催化臭氧氧化降解 CNBs 过程中是臭氧氧化起主要作用还是羟基自由基起主要作用, 在催化试验中引入了自由基抑制剂叔丁醇. 叔丁醇与羟基自由基的反应

常数为 $5.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 而其与臭氧的反应常数仅为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[10], 叔丁醇与羟基自由基反应可生成惰性中间物质, 从而终止臭氧分解链反应.

实验结果如图 5 所示, 单独臭氧氧化时, 加入较高浓度的叔丁醇 (10 mg/L) 使氧化反应受到抑制. 加入催化剂后, $p\text{CNB}$ 的去除率明显提高, 而在水中引入 10 mg/L 叔丁醇后, $p\text{CNB}$ 的去除率也明显降低, 且低于臭氧单独氧化时的水平. 由此表明叔丁醇的存在明显抑制了水中羟基自由的生成和它对 $p\text{CNB}$ 的氧化反应. 实验结果间接证明了聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 的过程为: 聚合硅酸铁催化臭氧氧化分解产生羟基自由基, 羟基自由基进而氧化 CNBs 使其分解.



注: PH = 6.8, $[\text{O}_3]_0 = 0.6 \text{ mg/L}$, $[p\text{CNB}]_0 = 100 \text{ }\mu\text{g/L}$, 聚合硅酸铁投量为 100 mg/L.

图 5 叔丁醇对催化臭氧氧化 $p\text{CNB}$ 的影响

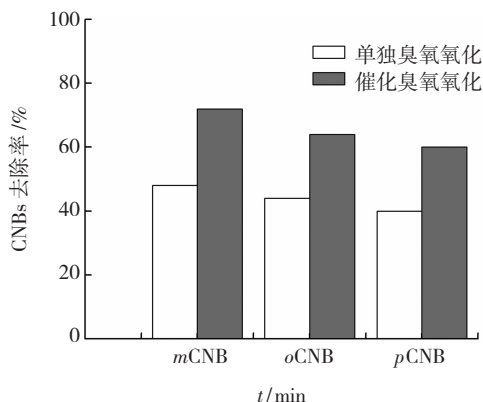
2.2 连续流实验中聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 的效能

以上实验结果表明, 无论是在蒸馏水本底条件下还是在自来水本底条件下, 聚合硅酸铁的加入均能显著提高臭氧氧化去除水中 CNBs 的效能, 表现出较高的催化活性. 并且该粉状催化剂放入水后很容易粘结在一起形成直径较大的颗粒, 不易随水流失. 为了进一步考察该催化剂在实际水处理工艺中应用的可能性, 在以自来水为本底的连续流工艺中, 比较研究了聚合硅酸铁催化臭氧氧化对 CNBs 的去除效果.

在臭氧投加量为 $1 \pm 0.15 \text{ mg/L}$, 停留时间为 20 min、水温 20 °C 的条件下, 单独臭氧氧化与聚合硅酸铁催化臭氧氧化两种工艺对 CNBs 的去除效果如图 6 所示.

由图 6 可知, 与单独臭氧氧化相比, 催化臭氧氧化能明显的提高 CNBs 的去除效果. 经聚合硅酸铁催化臭氧氧化处理后 $o\text{CNB}$, $m\text{CNB}$ 和 $p\text{CNB}$ 的去除率分别为 64%、72% 和 60%, 比单独臭氧

氧化分别提高了 20%、24% 和 20%。聚合硅酸铁在连续流催化臭氧氧化体系中所表现出来的对 CNBs 的去除效果和静态小试的结果趋势一致。说明聚合硅酸铁是一种具有实用价值的催化剂,可以考虑在工程实际中运用。



注: pH=6.8, [CNBs]₀=100 μg/L, 聚合硅酸铁投量为 500 mg/L.

图 6 臭氧氧化和催化臭氧氧化对 CNBs 的去除效果

3 结 论

1) 聚合硅酸铁对臭氧氧化 CNBs 有明显的催化作用。聚合硅酸铁催化臭氧氧化在静态实验中不仅可以有效的去除去离子水本底中的 CNBs,而且对自来水本底中的 CNBs 也表现出很高的去除效率。

2) 水中共存离子对聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 有一定的抑制作用。 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的存在使 pCNB 的去除率分别降低 14%、16% 和 18%, PO_4^{3-} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 使 pCNB 的去除率分别降低 65%、58% 和 16%。

3) 在以自来水为本底的连续流实验中,聚合硅酸铁催化臭氧氧化也表现出了较高的催化活性,表明该催化剂具有一定的工程实际运用价值。

4) 叔丁醇对催化臭氧氧化 CNBs 有明显的抑制作用,间接证明了聚合硅酸铁催化臭氧氧化 CNBs 的机理为:聚合硅酸铁催化臭氧分解,促进了羟基自由基的产生,羟基自由基对 CNBs 进行氧化分解提高了对 CNBs 的去除效率。

参考文献:

- [1] LI Bingzhi, XU Xiangyang, ZHU Liang. Ozonation of chloronitrobenzenes in aqueous solution: kinetics and mechanism [J]. Society of Chemical Industry, 2009, 84(2):167-175.
- [2] 陈琳,刘国光,吕文英. 臭氧氧化技术前瞻[J]. 环境科学与技术,2004,27:143-161.
- [3] LEGUBE B, KARPEL N, LEITNER V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1):61-72.
- [4] 张涛,陈忠林,马军,等. 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.
- [5] 陈忠林,齐飞,徐冰冰,等. $\gamma-Al_2O_3$ 催化臭氧氧化水中嗅味物质 MIB 效能研究[J]. 环境科学,2007,28(2):321-328.
- [6] XU Zhenzhen, CHEN Zhonglin, JOLL C, et al. Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water [J]. Catalysis Communications,2009,10:1221-1225.
- [7] VILLASENOR J, REYES P, PECCHI G. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO_2 supported catalysts [J]. Catalysis Today, 2002, 76(2-4):121-131.
- [8] BADER H, HOIGNE J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15(4):449-456.
- [9] KASPRZYK - HORDERN B, ZILEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(4):639-669.
- [10] MURUGANANDH M, WU J J. Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 80:32-41.

(编辑 赵丽莹)