

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.003

# ZnOOH/浮石催化臭氧氧化对氯硝基苯的研究

袁磊<sup>1,2,3</sup>, 沈吉敏<sup>1</sup>, 陈忠林<sup>1</sup>

- (1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;
2. 环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室(同济大学), 200092 上海;
3. 黑龙江省科学院自然与生态研究所 湿地与生态保育国家工程实验室, 150040 哈尔滨)

**摘要:** 为提高浮石催化臭氧氧化活性, 以浮石为催化剂载体, 硝酸锌为金属活性组分前驱物, 采用等体积浸渍法制备了 ZnOOH/浮石催化剂. 以对氯硝基苯(*p*-CNB)为目标反应物, 对 ZnOOH/浮石、浮石催化臭氧化和单独臭氧氧化去除水中微量 *p*-CNB 的效果进行了比较. 结果表明, 与单独臭氧氧化相比, ZnOOH/浮石和浮石催化臭氧化工艺可以明显提高水中 *p*-CNB 的去除率, 分别为 93.4% 和 72.1%. 反应体系添加叔丁醇对 *p*-CNB 催化降解效率产生明显抑制作用, 说明催化臭氧化过程中羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )是主导氧化物种. 催化臭氧分解和  $\cdot\text{OH}$  捕捉实验表明, 利用 ZnOOH 改性浮石, 提高了浮石催化分解水中臭氧能力, 增加了  $\cdot\text{OH}$  生成量, 从而提高水中 *p*-CNB 的降解效率. 水质背景对催化臭氧化 *p*-CNB 的去除率影响较明显. ZnOOH/浮石催化剂重复使用 10 次, 催化活性稳定. 催化臭氧化过程中 ZnOOH/浮石离子溶出量低.

**关键词:** 浮石; 羟基锌; 对氯硝基苯; 催化臭氧化; 羟基自由基

中图分类号: TU991

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2015)08-0012-05

## Catalytic ozonation of *p*-chloronitrobenzene over ZnOOH-pumice

YUAN Lei<sup>1,2,3</sup>, SHEN Jimin<sup>1</sup>, CHEN Zhonglin<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering(Tongji University), 200092 Shanghai, China;
3. National and Provincial Joint Engineering Laboratory of Wetland Ecological Conservation, Institute of Natural Resources and Ecology, Heilongjiang Academy of Science, 150040 Harbin, China)

**Abstract:** Pumice-supported ZnOOH catalyst, taking zinc nitrate salt as precursor substance, was prepared by incipient wetness impregnation to enhance the catalytic ozonation capacity of pumice. Catalytic ozonation of *p*-chloronitrobenzene (*p*-CNB) in aqueous solution was conducted, wherein pumice and ZnOOH-pumice were used as the catalysts. The catalyst showed significant catalytic activity in the decomposition of *p*-CNB in aqueous solution. It was found that the processes of ozonation/ZnOOH-pumice and ozonation/pumice could increase the removal efficiency of *p*-CNB by 93.4 % and 72.1 %, respectively, compared with that achieved by sole ozonation. *tert*-Butyl alcohol remarkably increases the removal efficiency of catalytic *p*-CNB ozonation, which suggests that *p*-CNB degradation follows the mechanism of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) oxidation. Catalytic ozone decomposition and  $\cdot\text{OH}$  captured show that ZnOOH-pumice catalyzed ozone generates the highest  $\cdot\text{OH}$  concentrations under the present experimental conditions compared with that obtained from the ozone/pumice and ozone-alone systems. Different water qualities show a very strong influence on the catalytic ozonation of *p*-CNB. From a practical point of view, ZnOOH-pumice shows promise for use in water treatment because it retains its catalytic activity for up to ten successive cycles and the residual ion content was minimal after catalytic ozonation.

**Keywords:** pumice; ZnOOH; *p*-chloronitrobenzene; catalytic ozonation; hydroxyl radical

收稿日期: 2014-08-20.

**基金项目:** 国家自然科学基金(51208186); 国家创新研究群体科学基金资助(51121062); 中国博士后科学基金(2015M570387); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2014TS03); 黑龙江省青年科学基金(QC2011C120); 哈尔滨市青年后备人才项目(2014RFQYJ182); 黑龙江省科学院青年创新基金.

**作者简介:** 袁磊(1978—), 男, 博士后;  
陈忠林(1967—), 男, 教授, 博士生导师.

**通信作者:** 陈忠林, zhonglinchen@hit.edu.cn.

非均相催化臭氧氧化<sup>[1]</sup>作为臭氧氧化的改良工艺对一些单独臭氧氧化难以去除的高稳定性有机污染物, 如对氯硝基苯<sup>[2]</sup>显示出高效的氧化性能, 是一种有应用前景的除污技术. 通常采用的催化剂为过渡金属氧化物(如 CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 MnO<sub>2</sub>等), 然而这些金属氧化物催化剂由于具有纳米结构难于回收, 易引起二次污

染<sup>[3-6]</sup>.目前,缺少高活性、稳定性好和易回收适合实际工程应用的催化剂.浮石是一种多孔、轻质的玻璃质酸性火山喷出岩,主要化学成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等,特点是质量轻、强度高、耐酸碱,且无污染、无放射性等,是理想的天然材料.近年来,有关浮石在水处理中的应用研究主要集中在吸附剂与光催化剂载体方面<sup>[7-10]</sup>.前期研究发现浮石具有较强的催化臭氧分解能力<sup>[11]</sup>,在此基础上选用浮石作为催化剂载体负载实验室前期研制的高活性羟基锌( $\text{ZnOOH}$ )<sup>[12]</sup>,利用其高机械强度和化学稳定性制备实用型催化剂.本研究利用实验室制备的 $\text{ZnOOH}$ /浮石作为催化剂,考察催化臭氧氧化水中 $p$ -CNB去除效能、影响因素和催化剂离子溶出,确定主导氧化物种及其产生途径,并探讨氧化反应机理.

## 1 实验

### 1.1 实验材料

天然浮石样品来源于五大连池,粒径0.6~0.8 mm,用去离子水冲洗3遍,于60℃烘干备用. $\text{ZnOOH}$ /浮石的制备:将预处理过的浮石在等体积的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 液中浸泡12 h使之完全吸收,加入 $\text{NaOH}$ 溶液保持一定的 $\text{pH}=12$ ,于60℃下活化48 h,用去离子水洗净后烘干备用.优化制备条件发现Zn质量分数为2.03%的复合催化剂催化活性最强,以下实验均采用此负载量的复合催化剂.

实验用 $p$ -CNB纯度为99.5%,采用超纯水配制质量浓度为100 mg/L的储备液,使用时根据需要进行稀释.溶液的 $\text{pH}$ 用 $\text{NaOH}$ 和 $\text{HClO}_4$ 溶液调节.实验涉及的试剂均为分析纯或色谱纯,容量玻璃仪器均用铬酸洗液浸泡,再用去离子水洗涤,非容量玻璃仪器经上述处理后再在350℃高温处理过夜.

### 1.2 实验方法

本实验采用密闭反应器,有效容积1.2 L,置于恒温水浴中.氧气经硅胶柱通过气体流量计进入臭氧发生器(COM-AD-01),溶液中臭氧质量浓度通过调节臭氧发生器臭氧生成质量浓度、氧气流量、臭氧发生时间等参数调控.采用质量分数为2%的 $\text{KI}$ 溶液处理臭氧废气.催化臭氧氧化实验,启动磁力搅拌器进行反应,打开臭氧发生器向含有1 L水的反应器中通入臭氧气体,达一定时间后停止曝气,臭氧质量浓度达到某一固定值,将预先准备的 $p$ -CNB溶液和催化剂迅速投入反应器中.在反应过程不同时间(0,1,5,10和20 min)从采样口取10 mL水样,所取水样需立即用0.1 mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(100  $\mu\text{L}$ )终止臭氧氧化反应.采用0.45  $\mu\text{m}$ 的醋酸纤维超滤膜过滤,高效液相色谱分析.

### 1.3 分析方法

水溶液中的臭氧质量浓度用靛蓝法测定<sup>[13]</sup>.溶液 $\text{pH}$ 值采用 $\text{pH}$ 计(PB-10)测定. $p$ -CNB质量浓度采用液相色谱(LC-1200)测定,采用UV检测器,波长为265 nm,流动相为体积比20/80的甲醇/水,流速1.0 mL/min.羟基自由基捕捉采用A200S电子顺磁共振波谱仪.XRF采用X射线荧光光谱仪(AXIOS-PW 4400)测定.XRD采用X射线粉末衍射仪(D/max-rB)测定.BET采用ASAP 2020M比表面积分析仪测定.溶液中离子采用Optima 5300DV等离子体发射光谱仪测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnOOH/浮石表面特征

多相催化臭氧氧化工艺中固体催化剂表面特性对催化剂活性有重要影响.采用XRF测定催化剂主要元素质量分数,结果如表1所示.可以看出,活性物质 $\text{ZnOOH}$ 的引入使浮石表面有Zn元素出现.

表1 催化剂样品元素质量分数

催化剂	O	Si	Al	Fe	K	Na	Mg	Zn
浮石	47.1	20.7	7.75	6.64	4.46	3.34	2.38	—
$\text{ZnOOH}$ /浮石	47.0	19.6	7.31	6.52	4.35	3.27	2.32	2.03

利用XRD考察负载 $\text{ZnOOH}$ 后催化剂的晶相结构,结果如图1所示.可以看出, $\text{ZnOOH}$ /浮石催化剂比原矿多出很多衍射峰,对比分析结果表明,负载的活性组分由 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 组成. $\text{ZnO}$ 的衍射峰强度大于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,表明负载的羟基氧化锌中 $\text{ZnO}$ 的质量分数大于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .利用BET方法测定2种催化剂表面结构,结果表明,浮石引入 $\text{ZnOOH}$ 使其比表面积增加两倍多(1.81~3.69  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

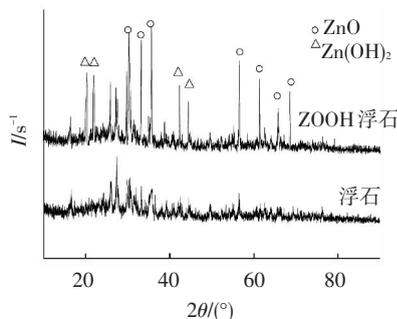
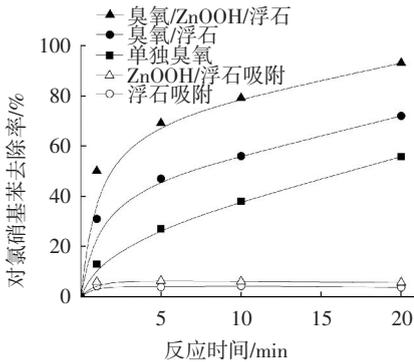


图1 催化剂的XRD谱

### 2.2 不同工艺对 $p$ -CNB降解效率的影响

分别考察单独臭氧氧化、浮石催化臭氧氧化、 $\text{ZnOOH}$ /浮石催化臭氧氧化、浮石吸附和 $\text{ZnOOH}$ /浮石吸附对 $p$ -CNB的去除效能,结果如图2所示.可以看出,在不投加臭氧情况下浮石和 $\text{ZnOOH}$ /浮石吸附水中 $p$ -CNB的去除效率最低,反应20 min时,水中 $p$ -CNB的去除率分别仅为3.7%和5.6%.因此,利用

ZnOOH 改性浮石表面能轻微促进水中 *p*-CNB 在催化剂上的吸附.与单独臭氧氧化和催化臭氧氧化工艺相比,ZnOOH/浮石吸附去除水中 *p*-CNB 的去除率很小,对催化臭氧氧化去除率贡献很小.臭氧氧化体系中,水中 *p*-CNB 质量浓度均随反应时间的增加而减少.其中,ZnOOH/浮石和臭氧联用去除水中 *p*-CNB 效率最高.反应 20 min 时,臭氧/浮石工艺去除率达 72.1%,比单独臭氧氧化和浮石吸附去除率的加和提高了 12.7 个百分点;相同实验条件下,ZnOOH/浮石去除水中 *p*-CNB 效率达 93.4%,比单独臭氧氧化和 ZnOOH/浮石吸附去除率的加和提高了 32.1 个百分点.结果表明,ZnOOH/浮石与臭氧降解去除水中 *p*-CNB 具有明显协同效应,利用 ZnOOH 改性提高了浮石的催化能力.*p*-CNB 与  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数为  $2.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而与  $\text{O}_3$  反应速率常数仅为  $1.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [2].因此,确定反应体系中主导氧化物种十分必要.

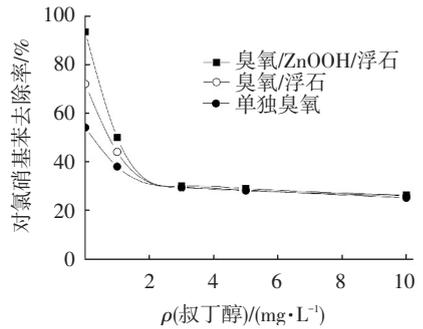


$\rho(p\text{-CNB})_0 = 100 \mu\text{g/L}$ ,  $\rho(\text{O}_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{催化剂}) = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.86$

图 2 不同工艺对催化臭氧氧化 *p*-CNB 的影响

### 2.3 叔丁醇对 *p*-CNB 降解效率的影响

由于臭氧自身结构特点,溶液中的臭氧分子极不稳定,通常情况下臭氧可以自分解,生成  $\cdot\text{OH}$  等氧化物.为了确定催化臭氧氧化反应体系中去除 *p*-CNB 的主要氧化物种,是直接臭氧氧化还是间接的  $\cdot\text{OH}$  氧化及在氧化去除 *p*-CNB 过程中发挥的作用及所占贡献比例,采用捕获  $\cdot\text{OH}$  的方法来阻断  $\cdot\text{OH}$  氧化 *p*-CNB 作用,进而根据 *p*-CNB 的去除效能间接判断反应是否遵循  $\cdot\text{OH}$  反应机理,氧化反应中主导氧化物及其去除贡献大小.叔丁醇是一种典型的  $\cdot\text{OH}$  淬灭剂[14],与  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数为  $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,在溶液中可以快速地与  $\cdot\text{OH}$  发生反应,并且反应后不产生  $\cdot\text{HO}_2$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ ,相当于臭氧分解链反应的终止剂,而与臭氧基本不发生反应.因此,通过考察叔丁醇的影响可以间接地判断反应是否遵循  $\cdot\text{OH}$  机理.本实验考察了反应体系投加羟基自由基捕获剂时不同工艺对氧化降解 *p*-CNB 去除效能的影响,结果如图 3 所示.



$\rho(p\text{-CNB})_0 = 100 \mu\text{g/L}$ ,  $\rho(\text{O}_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{催化剂}) = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 6.86$ ,  $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为 20 min

图 3 叔丁醇对 *p*-CNB 去除效能的影响

叔丁醇投加质量浓度分别为 0, 1, 3, 5 和 10 mg/L、反应 20 min 时,单独臭氧氧化 *p*-CNB 的去除率由 55.7% 减少到 25.2%,浮石催化臭氧氧化工艺对 *p*-CNB 的去除率由 72% 减少到 26%,ZnOOH/浮石催化臭氧氧化工艺对 *p*-CNB 的去除率由 93.4% 减少到 26.3%.可以看出,加入叔丁醇的反应体系对 *p*-CNB 的去除效果影响很大,随着水中叔丁醇质量浓度的增加,*p*-CNB 的去除率不断降低,当叔丁醇质量浓度大于 3 mg/L 后,*p*-CNB 的去除率基本不再变化,此时,3 种工艺体系中 *p*-CNB 的降解主要为臭氧分子的氧化降解作用,催化臭氧氧化工艺中 *p*-CNB 去除率略高,可能是由于浮石和 ZnOOH/浮石表面对水中 *p*-CNB 的吸附作用.因此,浮石和 ZnOOH/浮石催化臭氧氧化过程中  $\cdot\text{OH}$  起到了主导氧化作用,臭氧分子是辅助氧化剂,反应遵循  $\cdot\text{OH}$  氧化机理.

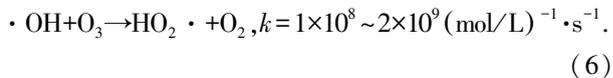
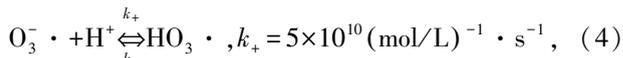
### 2.4 催化剂对臭氧分解的促进作用

目前,普遍认为多相催化臭氧氧化存在 3 种反应机理:一是催化臭氧分解生成  $\cdot\text{OH}$ ;二是在显酸性水溶液中小分子有机酸在金属氧化物表面发生络合,臭氧分子易于直接氧化络合态的小分子有机物;三是催化剂表面同时吸附有机物分子和臭氧分子,增加在催化剂表面氧化反应速率[15].图 2 中的结果显示,ZnOOH/浮石对 *p*-CNB 的吸附作用很弱.因此,浮石和 ZnOOH/浮石工艺对水中 *p*-CNB 的去除符合上述的第一种反应机理.实验研究了催化剂对水中臭氧质量浓度的影响,结果如图 4 所示.可以看出,臭氧体系中引入固体催化剂促进了水中臭氧质量浓度的减少,其中 ZnOOH/浮石体系中臭氧质量浓度最低,其次分别为浮石和臭氧自分解.可见,催化剂与体系中臭氧产生了作用.臭氧在水中分解,生成无选择性的强氧化物  $\cdot\text{OH}$ ,同时提高了臭氧在水中的气液传质速率.水中臭氧的分解可用以下反应方程式表示[16]:

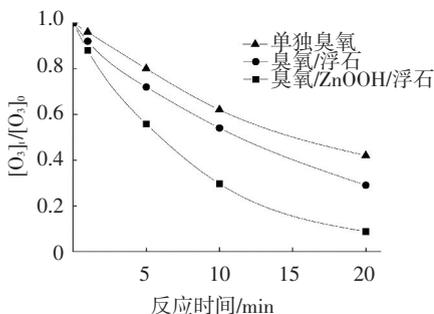
$$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2, k = 70 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad (1)$$

$$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2^- + \text{O}_2, k = 2.8 \times 10^6 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad (2)$$

$$\text{O}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2, k = 1.6 \times 10^9 \text{ (mol/L)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad (3)$$

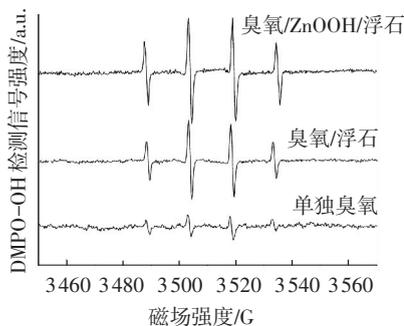


通过叔丁醇抑制实验发现该催化臭氧氧化工艺中主导氧化物种为 ·OH, 由此推测催化剂促进水中臭氧分解. 为了验证催化反应过程催化剂促进了 ·OH 生成量, 采用顺磁共振波谱(EPR)对 3 种不同臭氧工艺催化臭氧分解过程中生成的 ·OH 进行了测定, 结果如图 5 所示. 可以看出, DMPO-OH 加成产物产生的 EPR 特征信号, 是由峰高比为 1:2:2:1 的四重分裂峰组成. 在单独臭氧反应体系, 加成产物 1:2:2:1 的曲线峰高强度很弱, 说明水中臭氧自分解速率低, 生成微量的 ·OH. 单独臭氧工艺引入浮石和 ZnOOH/浮石催化剂, DMPO-OH 加成产物 EPR 谱图的检测信号曲线峰高强度增强明显, 表明浮石和 ZnOOH/浮石催化臭氧氧化工艺均提高了 ·OH 生成量, 浮石和 ZnOOH/浮石催化剂具有较强催化活性. 催化反应体系引入浮石和 ZnOOH/浮石催化剂, 促进了水中臭氧链式分解, 并增加了高氧化性 ·OH 的生成, 其中 ZnOOH/浮石催化能力最强.



$\rho(O_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}, \rho(\text{催化剂}) = 1.0 \text{ g/L}, \text{pH} = 6.86, t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

图 4 催化剂对臭氧分解的促进作用



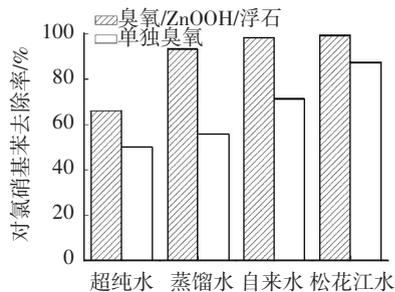
$[DMPO] = 100 \text{ mmol/L}, \rho(O_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}, \rho(\text{催化剂}) = 1.0 \text{ g/L}, t = 23 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 6.86$

图 5 催化臭氧分解过程中 DMPO-OH 的 EPR 谱

### 2.5 水质本底对 p-CNB 降解效率的影响

分别选取松花江原水、自来水、蒸馏水和超纯水 4 种不同纯净度的水体作为本底, 研究不同水质本底对 ZnOOH/浮石催化臭氧氧化 p-CNB 的去除效能

的影响, 结果如图 6 所示. 可以看出, 与单独臭氧氧化比较, ZnOOH/浮石催化剂表现出较高的催化活性, 随水质纯净程度的提高水中 p-CNB 的去除率降低. 天然水体中的杂质成分复杂, 一般可以分为自由基引发剂、自由基促进剂和自由基抑制剂, 常见的 ·OH 引发剂有 OH<sup>-</sup>、过氧化氢等, 既能促进水中臭氧分解生成 ·OH, 也能使 ·OH 猝灭.



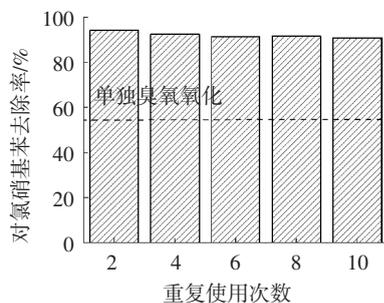
$\rho(p\text{-CNB})_0 = 100 \text{ } \mu\text{g/L}, \rho(O_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}, \rho(\text{催化剂}) = 0.5 \text{ g/L}, t = 23 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 6.86, \text{反应时间为 } 20 \text{ min}$

图 6 水质本底对 p-CNB 去除效能的影响

比较不同水质本底发现, 以松花江水作为本底时, 臭氧氧化和催化臭氧氧化 p-CNB 的去除率均最高. 氧化反应进行 20 min 时, p-CNB 的去除率分别为 87% 和 99%, 其次是自来水为本底时的去除率. 松花江水和自来水中实验结果是多种因素综合作用的结果, 可能是水体中的引发和促进因素占主导地位所致. 而蒸馏水和超纯水为本底时降解率降低, 则可能是水质纯净度升高, 水中起引发和促进氧化作用组分流失, 抑制因素影响增强. 由此可以看出, 水体成分对臭氧氧化和催化臭氧氧化工艺去除水中 p-CNB 的降解效能有明显影响.

### 2.6 循环使用次数

实验考察了循环使用对 ZnOOH/浮石催化活性的影响. 催化臭氧氧化使用过的 ZnOOH/浮石催化剂经过滤回收后清洗, 在 60 °C 烘干重复使用, 结果如图 7 所示. 可以看出, 同一催化剂重复使用 10 次, 催化臭氧氧化体系去除水中 p-CNB 的效能并没有明显变化, 去除率保持在 90.8%~94.1%, 较单独臭氧氧化 p-CNB 去除率高 35~38 个百分点. 催化剂重复使用 10 次并没有造成



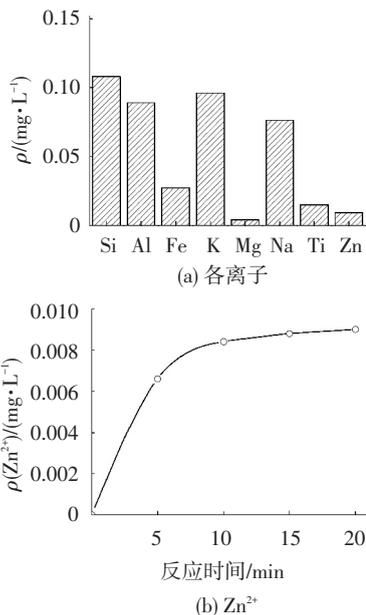
$\rho(p\text{-CNB})_0 = 100 \text{ } \mu\text{g/L}, \rho(O_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}, \rho(\text{催化剂}) = 0.5 \text{ g/L}, t = 23 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 6.86, \text{反应时间为 } 20 \text{ min}$

图 7 催化剂重复使用对 p-CNB 去除效能的影响

*p*-CNB 去除率的明显降低, ZnOOH/浮石保持了较稳定催化活性.回收中催化剂质量略有流失(1%~2%)也可能是引起去除率降低的原因.

## 2.7 催化过程中离子的溶出

实验所用 ZnOOH/浮石催化剂经检测主要化学组成为 O、Si、Al、Fe、K、Mg、Na 和 Zn. 考察了 ZnOOH/浮石催化臭氧化水中 *p*-CNB 过程中离子溶出量,结果如图 8 所示.由图 8(a)可以看出,催化反应过程中,催化剂有多种离子溶出,但离子溶量很小,且均远小于催化剂投量的 0.5%,溶出量远低于 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》中的限制质量浓度.标准中规定,锌离子质量浓度不得超过 1 mg/L,由检测结果可知,反应体系溶液中 Zn 离子溶出质量浓度主要来源于负载的羟基氧化锌.由图 8(b)可以看出,随反应时间增加,水中 Zn 离子溶出质量浓度增加,成正相关,但 Zn 离子溶出质量浓度增加幅度不断减小,反应 20 min 后溶液中 Zn 离子溶出质量浓度非常低,可以忽略不计.



$\rho(p\text{-CNB}_0) = 100 \mu\text{g/L}$ ,  $\rho(\text{O}_3)_0 = 0.6 \text{ mg/L}$ ,  $\rho(\text{催化剂}) = 0.5 \text{ g/L}$ ,  
 $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6.86$ , 反应时间为 20 min

图 8 催化臭氧化过程中离子的溶出

## 3 结论

- 1) 利用 ZnOOH 改性明显提高浮石的催化活性.
- 2) 与浮石相比, ZnOOH/浮石促进水中臭氧分解提高了  $\cdot\text{OH}$  生成量,进而增加 *p*-CNB 降解效率.
- 3) 水体水质对臭氧氧化和催化臭氧氧化工艺去除水中 *p*-CNB 的降解效能有较大影响.
- 4) 同一 ZnOOH/浮石催化剂重复使用 10 次,催化臭氧化 *p*-CNB 的去除效率没有明显变化,保持了较稳定的催化活性.
- 5) 催化反应过程中有多种离子溶出,但溶出离

子质量浓度很小.

6) 从实际水处理工程应用角度看 ZnOOH/浮石是一种具有应用前景的新型催化剂.

## 参考文献

- [1] LEGUBE B, KARPEL V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catal Today, 1999, 53: 61-72.
- [2] SHEN J M, CHEN Z L, XU Z Z, et al. Kinetics and mechanism of degradation of *p*-chloronitrobenzene in water by ozonation [J]. J Hazard Mater, 2008, 152(3): 1325-1331.
- [3] SONG S, LIU Z W, HE Z Q, et al. Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44: 3913-3918.
- [4] ZHAO L, SUN Z Z, MA J. Novel relationship between hydroxyl radical initiation and surface group of ceramic honeycomb supported metals for the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 4157-4163.
- [5] PINESI D S, RECKHOW D A. Solid phase catalytic ozonation process for the destruction of a model pollutant [J]. Ozone Sci Eng, 2003, 25: 25-39.
- [6] DONG Y M, YANG H X, HE K, et al.  $\beta\text{-MnO}_2$  nanowires: a novel ozonation catalyst for water treatment [J]. Appl Catal, B, 2009, 85: 155-161.
- [7] BEKAROGLU S S K, YIGIT N O. The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles [J]. J Hazard Mater, 2010, 183: 389-394.
- [8] YAVUZ M, GODE F. An economic removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{3+}$  on the new adsorbents: pumice and polyacrylonitrile/pumice composite [J]. Chem Eng J, 2008, 137: 453-461.
- [9] RAO K, SUBRAHMANYAM M, BOULE P. Immobilized  $\text{TiO}_2$  photocatalyst during long-term use: decrease of its activity [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 49(4): 239-249.
- [10] RAO K, RACHEL A. Immobilization of  $\text{TiO}_2$  on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 46: 77-85.
- [11] YUAN L, SHEN J M, CHEN Z L, et al. Pumice-catalyzed ozonation degradation of *p*-chloronitrobenzene in aqueous solution [J]. Appl Catal B, 2012, 117/118: 414-419.
- [12] 徐贞贞, 陈忠林, 贲岳, 等. 羟基化锌催化臭氧化水中痕量 *p*-CNB 的动力学和机理 [J]. 化工学报, 2009, 60(7): 1687-1692.
- [13] BADER H, HOIGNE J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Res, 1981, 15: 449-456.
- [14] LANGLAIS B, RECKHOW D A, DEBORAH R B. Ozone in water treatment: application and engineering [M]. Michigan, USA: Lewis Publishers, 1991: 18-19.
- [15] GUNTEN V. Ozonation of drinking water: part oxidation kinetics and product formation [J]. Water Res, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [16] KASPRZYK-HORDERN B, ZIOLEK 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.

(编辑 刘 彤)