

孙旭辉, 马军, 王孝宇, 等. 2009. 臭氧/钛酸铋系化合物催化氧化降解橙黄 IV 的初步研究 [J]. 环境科学学报, 29(5): 1029–1035

Sun X H, Ma J, Wang X Y, *et al.* 2009. Bismuth titanate catalysts for catalytic ozonation of orange IV [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(5): 1029–1035

# 臭氧/钛酸铋系化合物催化氧化降解橙黄 IV 的初步研究

孙旭辉<sup>1,2</sup>, 马军<sup>1\*</sup>, 王孝宇<sup>2</sup>, 李小华<sup>2</sup>

1 哈尔滨工业大学, 城市水资源开发利用(北方)国家工程中心, 哈尔滨 150090

2 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012

收稿日期: 2008-08-01 录用日期: 2009-03-12

**摘要:** 采用化学溶液分解法制备了钛酸铋系化合物, 并研究了其催化臭氧氧化降解橙黄 IV ( $C_{18}H_{14}KN_3O_{35}$ ) 溶液的性能. 结果表明, 在 Bi/Ti 摩尔比 12/1、热处理温度 550°C 条件下制备的催化剂性能最优, 其 COD 去除率达 40.3%, 比单独臭氧作用 (20.3%) 提高了 1 倍, 并明显优于  $TiO_2$  和  $Bi_2O_3$  的催化效果 (分别为 28.9% 和 21.4%). 同时, 考察了催化剂投量、橙黄 IV 初始浓度、臭氧投量、pH 值、重复使用等反应条件对催化剂性能的影响. 初步推断, 此催化臭氧氧化反应为非羟基自由基的含氧自由基作用机理.

**关键词:** 催化臭氧氧化; 臭氧; 钛酸铋; 橙黄 IV; 高级氧化

文章编号: 0253-2468(2009)05-1029-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

## Bismuth titanate catalysts for catalytic ozonation of orange IV

SUN Xuhui<sup>1,2</sup>, MA Jun<sup>1\*</sup>, WANG Xiaoyu<sup>2</sup>, LI Xiaohua<sup>2</sup>

1 National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

2 Chemical Engineering College, Northeast Dianli University, Jilin 132012

Received 1 August 2008; accepted 12 March 2009

**Abstract** Bismuth titanate catalysts were prepared by a chemical solution decomposition method (CSD) and their catalytic ozonation effect on decomposing orange IV ( $C_{18}H_{14}KN_3O_{35}$ ) was studied. The best catalytic activity was obtained for the catalyst with a Bi/Ti molar ratio of 12/1 which was calcined at 550°C. It is demonstrated that the removal rate of COD for catalytic ozonation (40.3%) is double that of ozonation alone (20.3%). The catalytic effect of the bismuth titanate is much better than  $TiO_2$  and  $Bi_2O_3$  alone (28.9% and 21.4%, respectively). We also investigated the influence of different reaction conditions such as catalyst mass, initial concentration of orange IV, ozone dose, pH and repeated use of catalyst on the activity of catalyst. It is inferred that the main active species in the catalytic ozonation are oxygen-containing radicals except for hydroxyl radicals.

**Keywords** catalytic ozonation; ozone; bismuth titanate; orange IV; advanced oxidation

### 1 引言 (Introduction)

臭氧是一种强氧化剂, 能杀灭细菌、病毒等微生物, 还能氧化多种有机物和无机物, 目前已被广泛地应用在水处理工艺中, 并取得了一定的效果. 但是单独使用臭氧存在许多局限性, 主要原因在于臭氧分子的直接氧化具有很强的选择性. 臭氧具有亲电性, 易于进攻有机物上电子云密度大的部位,

对不饱和键及苯环上电子云密度大的位置氧化能力强, 而对饱和键位置氧化能力很弱. 因而对于一些高稳定性、难降解有机物 (如醇类、脂肪酸、氯代有机物、多环芳烃及有机农药等) 的氧化效率很低, 氧化不彻底. 为进一步增强臭氧氧化有机污染物的能力, 产生了一系列高级氧化组合工艺, 主要包括紫外线、过氧化氢和臭氧的联用及均相金属离子和多相金属氧化物的催化等. 其中, 多相金属氧化物

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (No. 2006AA06Z306)

Supported by the High-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06Z306)

作者简介: 孙旭辉 (1966—), 女, 副教授, E-mail: csxuhu@hotmail.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: majun@hit.edu.cn

**Biography:** SUN Xuhui (1966—), female, associate professor, E-mail: csxuhu@hotmail.com; \* **Corresponding author**, E-mail: majun@hit.edu.cn

催化臭氧化技术受到了越来越多的关注,该技术将臭氧的强氧化能力以及金属氧化物的吸附性、氧化性结合起来,大大地促进了臭氧对有机污染物的氧化去除(张涛, 2002). 利用复合金属氧化物来催化臭氧分解水中有机污染物是该领域的研究热点,大量实验结果表明,复合金属氧化物的催化效果明显优于单独金属或单组分金属氧化物. 张彭义等(1998)用浸渍法和附着沉淀法制备了负载型镍、铜氧化物催化臭氧化降解吐氏酸废水,发现镍、铜单组分和双组分氧化物都能不同程度地提高臭氧的利用效率,但双组分催化剂的催化活性更高. 顾玉林等(2002)进行了复合金属氧化物/活性炭催化剂的臭氧分解活性实验,发现  $MnO_2-Fe_2O_3$  和  $MnO_2-CuO$  催化臭氧分解效果分别可达到 93% 和 92%.

$TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$  均有催化臭氧的作用,其中  $TiO_2$  是比较常用的臭氧催化剂(Fernando等, 2002; Paillard等, 1991; Cooper等, 1999).  $TiO_2$  和  $Bi_2O_3$  复合可形成具有多种晶相结构的复合氧化物:  $Bi_4Ti_5O_{13}$ 、 $Bi_2Ti_3O_7$ 、 $Bi_2Ti_2O_7$ 、 $Bi_2Ti_2O_7$ 、 $Bi_2Ti_2O_7$ 、 $Bi_2Ti_2O_7$  等, 通称为钛酸铋化合物,它们是一类被广泛研究的功能材料. 钛酸铋化合物具有特殊的晶体结构和电子结构,有研究表明(许效红等, 2005)以钛酸铋化合物为光催化剂处理染料水效果显著,并优于  $TiO_2$  的处理效果. 这使得我们对钛酸铋化合物的催化臭氧能力是否同样优于  $TiO_2$  的问题发生极大兴趣. 因此,本文制备了钛酸铋系化合物,并在相同条件下通过与单独臭氧作用、 $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$  催化臭氧作用对比,考察钛酸铋的催化臭氧活性. 同时研究制备条件、反应条件等对催化效果的影响及其催化臭氧化的反应机理. 这里以难降解有机物橙黄 IV ( $C_{18}H_{14}KN_3O_{35}$ ) 为底物进行催化剂性能测试实验.

## 2 实验材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验材料

硝酸铋 ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , AR)、钛酸丁酯 ( $Ti(OC_4H_9)_4$ , AR)、冰醋酸 ( $CH_3COOH$ , AR)、乙二醇甲醚 ( $CH_3OCH_2OH$ , AR) 等用于制备催化剂. 橙黄 IV ( $C_{18}H_{14}KN_3O_{35}$ , AR) 用于制备模拟废水.

### 2.2 催化剂制备

将钛酸丁酯和硝酸铋按化学计量比 ( $Bi$  与  $Ti$  摩尔比分别为 (2:2 4:3 12:1)) 在充分搅拌下溶于冰醋酸中形成前驱体溶液,分别加入一定量的乙二醇甲醚稳定溶液. 将前驱体溶液干燥去除溶剂和部

分有机基团后得到固态粉末. 将粉末充分研磨后,在空气气氛中于不同高温下退火 30 min 得到样品(许效红等, 2005).

实验中  $TiO_2$  采用溶胶-凝胶法制备(陈曦等, 2006),  $700^\circ C$  下热处理 2h;  $Bi_2O_3$  采用氨水沉淀法制备(丁鹏等, 2004),  $550^\circ C$  下热处理 30min. 所得粉末采用透射电镜观察 (JEOL-2010 Transmission Electron Microscope),  $TiO_2$  为球形颗粒,平均粒径大小 16nm;  $Bi_2O_3$  为不规则颗粒,平均粒径大小 80nm.

### 2.3 催化臭氧化降解橙黄 IV 实验

实验用模拟水样为由去离子水配制的不同浓度的橙 IV 溶液. 反应在容积为 1L 的玻璃烧瓶中进行. 烧瓶的顶部设置进气口和出气口. 臭氧气体通过微孔曝气头进入反应器以保证充分地溶解于水中,多余的臭氧尾气经出气口进入盛有碘化钾溶液的吸收瓶. 在臭氧气体与待处理水样 (800mL) 接触的同时加入催化剂. 为保证反应器内气、液、固三相充分接触,反应过程中采用磁力搅拌器产生混合效果. 反应结束后,取水样曝空气以去除剩余臭氧,再经离心去除悬浮催化剂后,测定其 COD 值. 实验反应条件为:橙黄 IV  $0.2\text{mmol L}^{-1}$ , 臭氧  $50\text{mg min}^{-1}$ , 催化剂投量每 800mL 投加 0.5g 反应时间为 10min.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 制备条件对催化剂性能的影响

在催化剂制备过程中,热处理过程是关键的一步,其主要作用是使前驱体中的各种构晶元素在高温条件下形成稳定规则的晶体结构. 通常情况下,不同组份、不同的热处理温度对应着不同的晶体结构. 同时,热处理过程还会促进纳米材料颗粒的团聚,一般而言,热处理温度越高,纳米颗粒的粒径越大,其比表面积也会越小,因此催化剂的吸附及催化性能也会受到影响. 实验过程中,主要采用了  $300^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $550^\circ C$  几个热处理温度. 不同  $Bi/Ti$  摩尔比,不同热处理温度催化剂对橙黄 IV 模拟水样 COD 的去除效果如图 1 所示.

从以上数据可以看出,当  $Bi/Ti$  摩尔比为 12:1, 热处理温度为  $550^\circ C$  时,所制得的钛酸铋化合物催化臭氧化效果最优. 通常而言,单独臭氧对染料溶液的脱色作用十分明显,实验过程中测定反应前后溶液的吸光度得出,仅 10min 反应时间,橙 IV 溶液色度的去除率就达 92.8%. 但单独臭氧的氧化作用并不彻底, COD 值能从一定程度上反映出溶液中有机

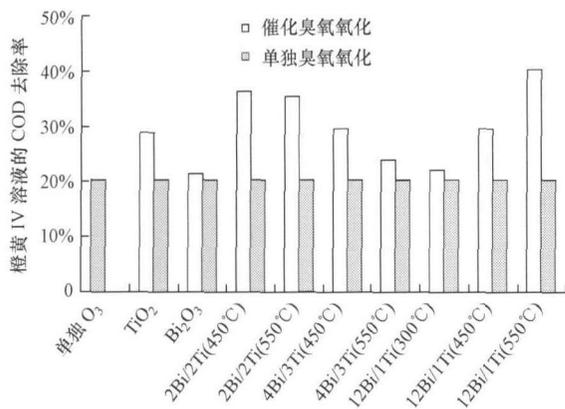


图 1 不同条件下制备的催化剂对臭氧催化氧化分解橙黄 IV 效果的影响

Fig 1 Effect of catalysts prepared under different conditions on decomposing orange IV by catalytic ozonation

物的分解程度。单独臭氧作用对橙 IV 溶液的 COD 去除率为 20.3%，而最优组合钛酸铋化合物催化臭氧化的 COD 去除率达 40.3%，比单独臭氧作用提高了 1 倍。同时，在分别采用  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  催化臭氧化处理橙 IV 溶液时，其 COD 去除率为 28.9% 和 21.4%，比单独臭氧作用有所提高，但远不及钛酸铋系化合物的催化效果。由此可见，钛酸铋系化合物能有效地催化臭氧的氧化过程，提高其降解有机物的能力。通过实验，确定出钛酸铋系催化剂的最佳制备条件为 Bi/Ti 摩尔比 12:1，热处理温度 550°C。

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪表征了最优组合催化剂的晶相结构 (Bi/Ti 摩尔比 12:1，热处理温度 550°C)，催化剂为  $\text{Bi}_2\text{Tl}_2\text{O}_{32}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Bi}_{12}\text{Tl}_{20}$  的混晶结构。采用 JEOL-2010 型透射电镜观察催化剂的尺寸与形貌，结果表明所制备的钛酸铋化合物呈球形，平均粒径大约在 90 nm。

### 3.2 反应条件对催化剂催化效果的影响

3.2.1 催化剂投量对催化效果的影响 表 1 反映了单独臭氧氧化对橙黄 IV 溶液的 COD 去除率，以及不同催化剂投量时 COD 的吸附去除率和催化臭氧化去除率。从表 1 中可以看出，橙黄 IV 在催化剂表面的吸附作用很弱，且随着催化剂投量的增加，吸附去除率反而降低。推测原因，认为所制备的催化剂为纳米级，在水溶液中处于高度活化状态，因此催化剂微粒具有很高的表面能，高表面能意味着高化学反应活性，从而使表面的原子极易与其他原子结合而转入稳定态，产生团聚现象。催化剂浓度越大，颗粒之间相互碰撞聚合的机会越多，越容易团聚。纳米钛酸铋团聚之后粒径增大，表面能降低，表面

积减小，对有机物的吸附能力也随之减弱。

表 1 催化臭氧化反应中催化剂投量对橙黄 IV 溶液 COD 去除率的影响

Table 1 Effect of catalyst mass on the removal rate of COD by catalytic ozonation

钛酸铋 (g 800mL <sup>-1</sup> )	橙黄 IV 溶液的 COD 去除率		
	单独臭氧氧化	催化剂吸附	催化臭氧氧化
0g	20.3%	-	-
0.3g	-	2.0%	24.4%
0.5g	-	1.7%	40.3%
0.7g	-	0.99%	28.5%

### 3.2.2 橙黄 IV 溶液初始浓度对催化效果的影响

反应过程中，采用橙黄 IV 溶液的初始浓度依次为 0.1 mmol/L<sup>-1</sup>，0.2 mmol/L<sup>-1</sup>，0.3 mmol/L<sup>-1</sup>。从图 2 可以看出，随着反应初始浓度的增加，单独臭氧的 COD 去除率也有所增加。但当溶液浓度增大到一定程度时，COD 去除率的提高幅度趋缓。对催化臭氧氧化而言，随着橙黄 IV 溶液浓度的增大，COD 去除率呈下降趋势。同时测定反应前后溶液的 pH 值发现，溶液由中性 (pH=7.22) 变为酸性 (pH=2.90)，表明反应过程中生成了大量的酸性物质。

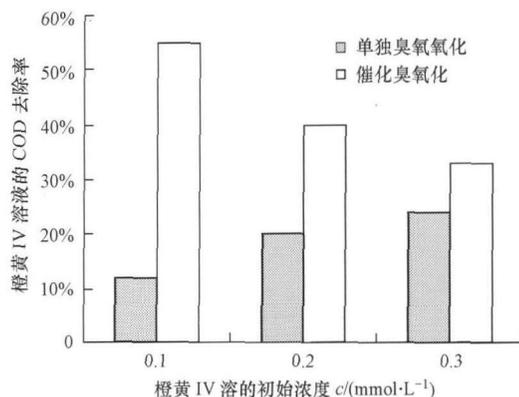


图 2 橙黄 IV 初始浓度对臭氧催化氧化去除 COD 的影响

Fig 2 Effect of the initial concentration of orange IV on the removal rate of COD by catalytic ozonation

3.2.3 臭氧投量对催化效果的影响 图 3 反映了臭氧投量对橙黄 IV 溶液 COD 去除率的影响。实验中采用的臭氧发生器臭氧产量为 3 g/h<sup>-1</sup>，通过延长臭氧的通气时间来增加臭氧投量。可以看出，溶液中的臭氧浓度越大，单独臭氧氧化和催化臭氧化对 COD 的去除率就越高。溶液中的臭氧投量由 25 mg·m<sup>-1</sup> 提高到 100 mg·m<sup>-1</sup>，单独臭氧氧化的 COD 去除率由 3.52% 升至 47.71%，而催化臭氧氧化的 COD 去除率由 17.74% 升至 53.01%。其中，当

臭氧投量为  $50\text{mg m}^{-1}$  时,催化性能显著.当继续增大臭氧投量时,催化臭氧氧化没有显示出更大的优势.

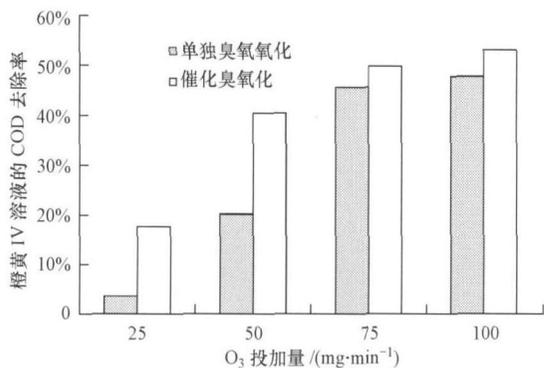


图 3 催化臭氧氧化反应中臭氧投量对橙黄 IV 溶液 COD 去除率的影响

Fig 3 Effect of ozone dose on the removal rate of COD by catalytic ozonation

### 3.2.4 橙黄 IV 溶液初始 pH 值对催化效果的影响

图 4 反映了溶液 pH 值对单独臭氧氧化和催化臭氧氧化过程的影响.随着体系 pH 值的升高,橙 IV 溶液的 COD 去除率呈逐渐升高的趋势. pH 值变化范围为 4~10 时,单独臭氧氧化 COD 去除率由 19.9% 提高到 43.4%,提高了 23.5%;催化臭氧氧化对 COD 的去除率由 37.6% 增加到 51.6%,仅提高了 14.0%.在接近中性条件 (pH = 6) 下两种氧化方式去除效果相差最大,催化剂优势最为突出.一般实际水体的 pH 值在中性范围左右,因此钛酸铋催化臭氧氧化技术应用于实际水处理中具备有利条件.

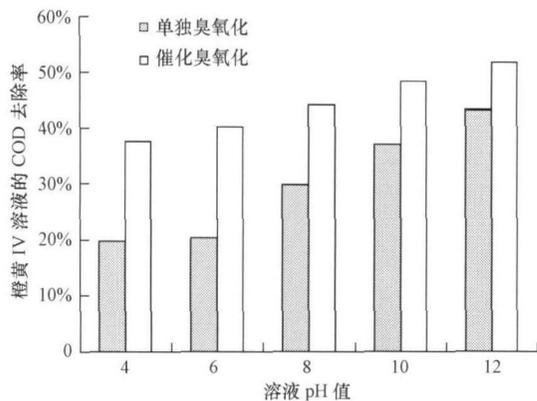


图 4 溶液 pH 值对催化臭氧氧化去除橙黄 IV 溶液 COD 的影响

Fig 4 Effect of pH on the removal rate of COD by catalytic ozonation

3.2.5 催化剂的重复使用对催化效果的影响 如图 5 所示,可以看到催化剂在使用 2 次后,经过了这一活化过程,第 3、4 次的催化效果又有显著提高,对橙黄 IV 溶液的 COD 去除率从 40% 左右提高至 49%.继续增加使用次数,催化效果受到了一定程度的影响.使用 6 次的催化剂其颜色由原本的淡黄色变为了橙红色,这表明反应物或产物在催化剂表面被吸附.吸附和富集作用使得催化剂表面的活性位被覆盖,这可能是导致催化活性降低的原因之一.同时,随着使用次数的增多,催化剂在离心分离过程中有较大的质量损失,也影响了催化效果.

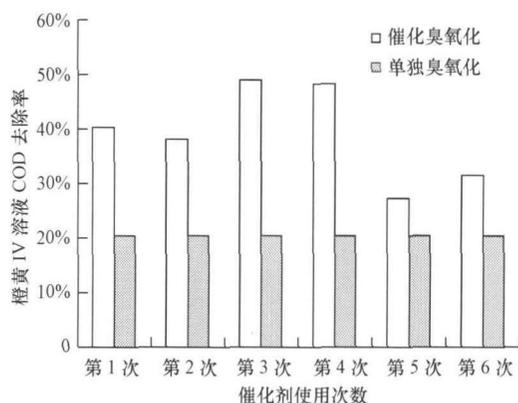


图 5 催化剂重复使用对催化臭氧氧化去除橙黄 IV 溶液 COD 的影响

Fig 5 Effect of repeated use of catalyst on the removal rate of COD by catalytic ozonation

### 3.3 不同自由基抑制剂的影响

3.3.1 叔丁醇的加入对催化臭氧氧化去除橙黄 IV 溶液 COD 效果的影响 图 6 为加入不同叔丁醇浓度对橙黄 IV 溶液 COD 去除率的影响.由图 6 可以看出,叔丁醇的加入并没有影响催化臭氧氧化降解橙黄 IV 的效率,甚至在叔丁醇浓度提高至  $100\text{mg L}^{-1}$  时还使其 COD 去除率有所提高.

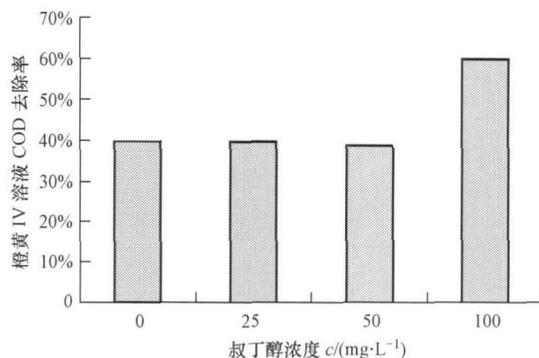


图 6 叔丁醇的加入对催化臭氧氧化去除 COD 效果的影响

Fig 6 Effect of t-butanol on the removal rate of COD by catalytic ozonation

3.3.2  $\text{HCO}_3^-$  的加入对催化臭氧化去除橙黄 IV 溶液 COD 效果的影响 从图 7 中可以看出,  $\text{HCO}_3^-$  的加入对催化臭氧化降解橙黄 IV 溶液 COD 值产生了明显的影响. 随着  $\text{HCO}_3^-$  浓度的增加, COD 去除率明显下降, 当  $\text{HCO}_3^-$  浓度达到  $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, COD 去除率下降了约 13%.

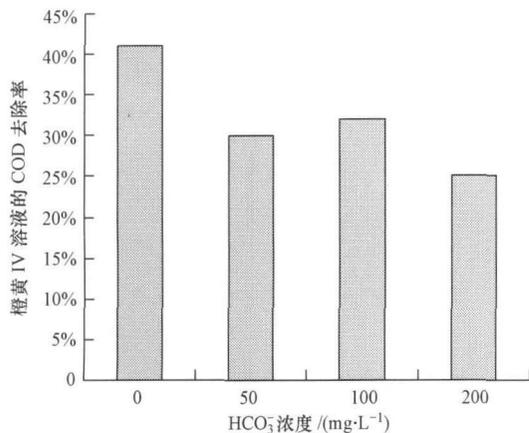


图 7  $\text{HCO}_3^-$  的加入对催化臭氧化去除橙黄 IV 溶液 COD 效果的影响

Fig. 7 Effect of  $\text{HCO}_3^-$  on the removal rate of COD by catalytic ozonation

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 制备条件对催化剂性能的影响

复合金属氧化物所含活性组分相同, 但其配比不同时, 催化活性有较大的差别. 张彭义等 (1996, 1998) 研究发现,  $\text{NiCu}$  复合金属氧化物催化剂的最佳活性配比为  $\text{NiCu} = 4:1$ ,  $\text{NiTe}$  系列的最佳活性比则为  $\text{NiTe} = 1:4$ . 杨庆良等 (2001) 考察了一系列  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对  $\text{O}_3$  分解的催化性能, 研究发现,  $\text{Mn}/\text{Al}$  摩尔比为 1:3 时活性较好. 在钛酸铋催化剂的制备过程中, 采用了不同的  $\text{Bi}/\text{Ti}$  摩尔比 (2:2, 4:3, 12:1).  $\text{Bi}/\text{Ti}$  摩尔比不同, 会直接影响到催化剂的晶体构形, 形成不同的氧化物结构, 从而产生不同的催化效果. 图 1 的实验确定出钛酸铋系催化剂的最佳制备条件为  $\text{Bi}/\text{Ti}$  摩尔比 12:1, 热处理温度  $550^\circ\text{C}$ .

### 4.2 反应条件对催化效果的影响

4.2.1 催化剂投量对催化效果的影响 钛酸铋催化臭氧化过程中, 橙黄 IV 溶液的 COD 明显得到更好的去除. 表 1 比较了单独臭氧化、钛酸铋吸附和钛酸铋催化臭氧化 3 个过程, 发现钛酸铋催化臭氧化的 COD 去除率明显高于单独臭氧化与单独催化

剂吸附的去除率之和. 并且, 增大催化剂的投量, 橙黄 IV 的吸附率降低, 而催化臭氧化反应仍能很好地进行. 由此说明, 钛酸铋催化臭氧化过程并不是单独臭氧化和单独催化剂吸附的简单加合.

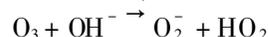
由表 1 还可以看出, 催化剂投量也存在一个最优值. 当催化剂投量为  $0.5\text{g}\cdot 800\text{mL}^{-1}$  时, 橙黄 IV 溶液 COD 的去除率最高, 继续增加催化剂投量, 催化效果反而下降. 多相催化臭氧化是气、液、固三相参与的反应过程, 因此各相间的充分接触以及吸附对反应至关重要. 当水中催化剂浓度增大时, 纳米颗粒会因为团聚现象而形成较大的固体颗粒, 减小了表面积, 降低了吸附接触; 而臭氧的微小气泡可以在催化剂颗粒表面很快地合并形成大气泡, 使得臭氧由气相到水相的传质受到阻碍 (周云端等, 2006), 进而又影响了催化氧化反应的发生.

### 4.2.2 橙黄 IV 溶液初始浓度对催化效果的影响

图 2 表明钛酸铋催化剂处理低浓度有机废水具有优势, 在  $0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的橙黄 IV 溶液中, COD 去除率较单独臭氧作用提高了约 43%. 张涛等 (2005) 也曾报道, 在氧化过程中会产生小分子有机酸等产物, 这些物质在催化剂表面的吸附很有可能覆盖了起催化作用的活性位, 进而影响了催化效果. 因此当橙黄 IV 溶液初始浓度较大时, 生成的小分子有机酸就会较多, 影响了催化剂的催化活性.

4.2.3 臭氧投量对催化效果的影响 图 3 表明, 该催化剂在臭氧投量较低时能发挥较大的作用. 一般而言, 在中性 pH 条件下, 臭氧的氧化反应是臭氧分子和自由基共同作用的过程 (Stachelin 等, 1983). 因此, 可以认为当臭氧浓度较低时, 因催化剂作用生成的自由基氧化有机物的过程可能成为主导反应, 催化臭氧化体现出了明显的优势; 当臭氧浓度较大时, 臭氧分子直接氧化有机物则成为主导反应, 这时催化臭氧化的效果与单独臭氧化相比相差不大. 从这个意义上讲, 催化剂更适合于在低臭氧浓度的条件下发挥优势, 这对于降低使用臭氧的成本具有潜在的实际意义.

4.2.4 溶液初始 pH 值对催化效果的影响 pH 值对于臭氧催化氧化的机理研究至关重要 (隋明浩, 2004). 一般认为, 在碱性条件下, 单独臭氧化反应遵循羟基自由基机理, 因为氢氧根能启动臭氧分解链反应 (Andreozzi, 1998):



产物  $\text{O}_2^-$  和  $\text{HO}_2$  是臭氧分解链反应的中间物

质,能进一步使链反应增长,最终生成羟基自由基。Glaze等(1989)的研究结果也证明,增加臭氧水溶液的pH值能极大地提高羟基自由基的产生量和速率,并能将水溶液中的羟基自由基浓度稳定地维持在较高的水平。这和我们的实验结果相符,如图4所示,随着pH值从4增加到10,单独臭氧氧化效率提高了23.5%。但是催化臭氧氧化效果却改善不很大,仅提高了14.0%,这预示着钛酸铋催化臭氧氧化可能有不同的反应机理。

对于以金属氧化物为催化剂的臭氧氧化反应,pH值还会对催化剂在溶液中的表面性质产生影响(如表面电荷),从而影响催化剂的吸附和催化性能(张涛,2006;杨忆新等,2006)。

#### 4.3 反应机理的初步探讨

目前对于金属氧化物催化臭氧氧化的机理探讨,主要有两个观点。一是认为金属氧化物表面的活性基团(如表面羟基),可以促进臭氧分解生成更多的羟基自由基,进而提高了催化臭氧氧化的反应效率,即羟基自由基机理;二是非羟基自由基机理,该理论认为,催化剂与臭氧反应生成了其它类型的含氧自由基,如 $O^{\cdot-}$ 自由基,可直接氧化有机物。使用自由基抑制剂是确定催化剂反应机理的常用方法。本文分别进行了叔丁醇和 $HCO_3^-$ 对催化反应的影响实验。

叔丁醇是一种典型的 $\cdot OH$ 淬灭剂(Langlais等,1991),它与 $\cdot OH$ 的反应速率常数为 $5 \times 10^8 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ ,在溶液中可以快速地与 $\cdot OH$ 发生反应从而对有机物的氧化反应构成竞争。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 $\cdot OH$ 机理。由图6可以看出,叔丁醇的加入并没有影响催化降解效率。这就间接地说明,钛酸铋催化剂的催化作用并不遵循羟基自由基作用机理。

Hoign认为 $HCO_3^-$ 与多种自由基生成的中间产物能抑制自由基链反应。陈瑛等(2006)认为, $HCO_3^-$ 对催化臭氧氧化的抑制作用说明反应过程中有其它类型的含氧自由基,而非羟基自由基产生。从图7中可以看出, $HCO_3^-$ 的加入使得COD去除率明显降低,由此可说明,钛酸铋化合物催化臭氧氧化反应遵循其它含氧自由基机理,而非羟基自由基机理。

另外,从pH值对催化剂效能影响的实验看出,中性pH值附近(pH=6)催化效果最为显著。根据马军等(2005)研究结果,若催化剂遵循羟基自由基机理,则其表面接近电中性时( $pH_{ZPC}$ )催化效果最

好,去除效率最高,因为氧化物表面的一OH状态可以引发臭氧生成羟基自由基。经Zeta电位仪测定,钛酸铋的等电点为7.9,但在接近碱性条件下(pH=8)其催化臭氧氧化去除率并未明显高于单独臭氧氧化。由此也可推断,钛酸铋催化臭氧氧化是其它含氧自由基机理,而非羟基自由基作用机理。

在臭氧的链分解反应过程当中,会产生多种含氧自由基,如 $HO_2^{\cdot}$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 $O_3^{\cdot-}$ 等(徐新华等,2003),这些自由基也具有一定的氧化性,可作为催化臭氧氧化过程中的活性物质,直接参与氧化反应。而自由基产生及氧化有机物的过程则可能与钛酸铋催化剂特殊的表面特性、晶体组成和晶相结构有关。

#### 5 结论 (Conclusions)

钛酸铋系化合物对臭氧催化氧化降解橙黄IV溶液的效果显著。钛酸铋催化剂的最佳制备条件为Bi/T摩尔比12:1,热处理温度为550℃,在该条件下制备的催化剂对橙黄IV溶液的COD去除率达40.3%,较单独臭氧作用(20.3%)提高了1倍,同时显著高于 $TD_2$ (28.9%)和 $Bi_2O_3$ (21.4%)催化臭氧氧化作用。不同的反应条件对催化效果也有一定的影响:在800mL反应溶液中,催化剂的最佳投量为0.5g,橙黄IV溶液的初始浓度低时催化效果明显;臭氧投量也存在最佳值,实验条件下为 $50 mg \cdot m^{-1} \cdot min^{-1}$ ;在中性pH范围内,催化剂能更好地发挥催化作用;催化剂可以重复使用。初步推断,此催化臭氧氧化反应为非羟基自由基的含氧自由基作用机理。

责任作者简介:马军,教授, E-mail: majun@hit.edu.cn 哈尔滨工业大学二区2627信箱,邮编:150090 电话:0451-86282292 哈尔滨工业大学市政环境工程学院副院长、博士生导师、教育部“长江学者奖励计划特聘教授”,国务院学科评议组成员,国家级有突出贡献的中青年专家,曾获中国青年科学家奖、国家杰出青年科学基金、中国青年科技奖、国际“居里夫人”等博士后奖学金;首批入选国家百千万人才工程;入选国家教育部跨世纪优秀人才计划;被评为做出贡献的优秀留学回国人员;获国氏博士后奖励基金。

#### 参考文献 (References):

- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. 1998. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese [J]. *Water Research* 32(5): 1942-1946
- 陈曦, 陈孝云, 郭成, 等. 2006. 溶胶-凝胶制备工艺对纳米 $TD_2$ 光催化活性的影响 [J]. *科学技术与工程*, 6(18): 2813-2821

- Chen X, Chen X Y, Guo C, *et al*. 2006 TiO<sub>2</sub> photocatalyst prepared by sol-gel process optimization of the preparation parameters [J]. Science Technology and Engineering 6 (18): 2813-2821 (in Chinese)
- 陈瑛, 宋存义, 张义文, 等. 2006 协同催化臭氧化工工艺对水中微量有机污染物的降解 [J]. 化工进展, 25(9): 1069-1073
- Chen Y, Song C Y, Zhang Y W, *et al*. 2006 Degradation of micro quantity organic compound in water using synergetic catalysis and ozonation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress 25 (9): 1069-1073 (in Chinese)
- Cooper C, Burch R. 1999 An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation [J]. Wat Res 33 3695-3699
- 丁鹏, 杜尧国, 徐自力, 等. 2004 纳米氧化铋-气固复相光催化剂的制备、表征与光催化活性 [J]. 吉林大学学报, 42(2): 269-272
- Ding P, Du R G, Xu Z L, *et al*. 2004 Preparation characterization and photocatalytic activity of gas-solid heterogeneity photocatalyst of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. Journal of Jilin University, 42(2): 269-272 (in Chinese)
- Fernando J B, Francisco J R. 2002 Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor [J]. App Catal (B Environ), 39: 221-231
- Glaze W H, Kang J W. 1989. Advanced oxidation processes test of a kinetic model of the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor [J]. Ind Eng Chem Res 28(11): 1580-1587
- 顾玉林, 刘淑文, 徐贤伦. 2002 臭氧分解催化剂的制备及性能研究 [J]. 工业催化, 10(6): 39-42
- Gu Y L, Liu S W, Xue X L. 2002 Preparation and properties of binary metal oxide ozone decomposition catalyst [J]. Industrial Catalysis 10(6): 39-42 (in Chinese)
- Hoigne J. 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes [M]. Part C Quality and Treatment of Drinking Water II The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5 (Ed. By J Hrubec), Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 83-141
- Langkai B, Reckhow D A, Deborah R B. 1991. Ozone in Water Treatment Application and Engineering [M]. Michigan USA: Lewis Publishers 18-19
- 马军, 张涛, 王群, 等. 2005 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 [J]. 环境科学, 26(2): 78-82
- Ma J, Zhang T, Wang Q, *et al*. 2005 Pathway of Aqueous Ferric Hydroxide Catalyzed Ozone Decomposition and Ozonation of Trace Nitrobenzene [J]. Environmental Science, 26(2): 78-82 (in Chinese)
- Paillard H, Dor M, Bourbigot M. 1991. Proceedings of the 10th Ozone World Congress [C]. OA, Monaco 313-317
- 隋明浩. 2004 MnO<sub>x</sub>/GAC多相催化臭氧氧化水中难降解有机污染物效能与机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 132-136
- Sui M H. 2004. Effect and mechanism of MnO<sub>x</sub>/GAC heterogeneous catalytic ozonation of refractory organic contaminants in water [D]. Harbin Harbin Institute of Technology, 132-136
- Staelin J, Hoigne J. 1983. Reaktionsmechanismus und kinetik des ozonzerfalls in wasser in gegenwart organischer stoffe [J]. Vom Wasser 61: 337-348
- 许效红, 姚伟峰, 张寅, 等. 2005. 钛酸铋系化合物的光催化性能研究 [J]. 化学学报, 63(1): 5-10
- Xu X H, Yao W F, Zhang Y, *et al*. 2005 Photocatalytic properties of bismuth titanate compounds [J]. Acta Chimica Sinica 63(1): 5-10 (in Chinese)
- 徐新华, 赵伟荣. 2003 水与废水的臭氧处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 340-345
- Xu X H, Zhao W R. 2003 Ozonation Treatment of Water and Wastewater [M]. Beijing: Chemical Industry Press 340-345
- 杨庆良, 谢家理, 许正. 2001. 高湿度条件下 O<sub>3</sub> 在 MnO<sub>x</sub>/V-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的分解 [J]. 四川大学学报, 38(2): 226-231
- Yang Q L, Xie J L, Xu Z. 2001. Decomposition of ozone over MnO<sub>x</sub>/V-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Journal of Sichuan University, 38(2): 226-231 (in Chinese)
- 杨亿新, 马军, 王胜军, 等. 2006. 臭氧/纳米 TiO<sub>2</sub> 催化氧化去除水中微量硝基苯的研究 [J]. 环境科学, 27(10): 2028-2034
- Yang Y X, Ma J, Wang S J, *et al*. 2006 Degradation of trace nitrobenzene by nanosized TiO<sub>2</sub> catalyzed ozonation [J]. Environmental Science 27(10): 2028-2034 (in Chinese)
- 张彭义, 余刚, 蒋展鹏, 等. 1998. Ni/Fe/Cu 氧化物的催化臭氧化作用的研究 [J]. 环境科学, 19(4): 29-33
- Zhang P Y, Yu G, Jiang Z P, *et al*. 1998. Ozonation of Tobias Acid Solution Catalyzed by Oxides of Ni, Fe and Cu [J]. Environmental Science 19(4): 29-33 (in Chinese)
- 张彭义, 祝万鹏, 吕斌. 1996. Ni/Fe 氧化物对吐氏酸废水催化臭氧化研究 [J]. 上海环境科学, 15(10): 25-28
- Zhang P Y, Zhu W P, Lu B. 1996. Study on ozonation of tobas acid wastewater catalyzed by oxides of Ni and Fe [J]. Shanghai Environmental Science 15(10): 25-28 (in Chinese)
- 张彭义, 祝万鹏. 1998. 镍铜氧化物对吐氏酸废水臭氧化的催化作用 [J]. 中国环境科学, 18(4): 310-313
- Zhang P Y, Zhu W P. 1998. Catalyzed ozonation of tobas acid wastewater by Ni and Cu oxides [J]. China Environmental Science 18(4): 310-313 (in Chinese)
- 张涛, 马军, 鲁金凤, 等. 2005. 有机酸在金属氧化物上的吸附对催化臭氧化的影响 [J]. 环境科学, 26(5): 85-88
- Zhang T, Ma J, Lu J F, *et al*. 2005. Effect of organic acids adsorption on catalytic ozonation with metal oxides [J]. Environmental Science 26(5): 85-88 (in Chinese)
- 张涛. 2006. 金属氧化物催化臭氧氧化水中的有机物 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 138-140
- Zhang T. 2006. Catalytic ozonation of organics in water by metal oxide [D]. Harbin Harbin Institute of Technology, 138-140 (in Chinese)
- 张涛. 2002. 几种过渡金属氧化物催化氧化饮用水除污染效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 101-104
- Zhang T. 2002. Catalytic oxidation of Contaminants in Drinking Water by Transition Metal [D]. Harbin Harbin Institute of Technology, 101-104 (in Chinese)
- 周云端, 祝万鹏. 2006. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧化处理邻苯二甲酸二甲酯 [J]. 环境科学, 27(1): 51-56
- Zhou Y D, Zhu W P. 2006. Catalytic oxidation of dimethyl phthalate in aqueous solution by aluminum oxide [J]. Environmental Science 27(1), 51-56 (in Chinese)