

过渡金属氧化物催化臭氧化 在水处理中的应用

杨忆新, 马 军, 秦庆东, 赵 雷, 王胜军, 张 静

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:介绍了近年来均相和异相催化臭氧化去除水中有机物的研究。过渡金属离子能提高有机物的去除效率,但是均相催化臭氧化带来了后续金属离子的去除问题,因此金属氧化物作为催化剂的异相催化臭氧化具有更好的应用前景,重点介绍了锰氧化物、钛氧化物催化臭氧化降解水中有机物的研究现状。

关键词:催化臭氧化;水处理;过渡金属氧化物

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0310-06

Application of ozonization catalyzed by transitional metal oxides in water treatment

YANG Yi-xin, MA Jun, QIN Qing-dong, ZHAO Lei, WANG Sheng-jun, ZHANG Jing

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

Abstract: The research on ozonization catalyzed by transitional metal oxides in homogeneous and heterogeneous systems in water treatment in recent years is reviewed. Because the transitional metal ions can improve the removal efficiency of organic compounds but also may bring a problem of removing themselves in subsequent process, the oxides have a better future in heterogeneous systems. The current research situation of the ozonization catalyzed by Mn and Ti oxides is introduced emphatically in this paper.

Key words: catalyzed ozonization; water treatment; transitional metal oxides

臭氧具有很强的氧化性,其标准电极电位为 2.07 V,杀菌能力是氯气的几百倍,1905 年法国 Nice 市最早将臭氧用于饮用水消毒。但由于早期臭氧处理的设备和运行费用较高,虽然此后进行了大量研究,除了用于饮用水消毒,在水处理中实际应用很少。由于近年来无法解决的常规工艺对有毒有害有机物无法降解以及氯消毒产生“三致”副产物等难题,随着臭氧发生设备性能的提高,臭氧技术重新得到了重视,在水处理中用于除藻、脱色、除臭、除味、强化助凝、氧化去除有机物、提高难降解有机物和天然大分子有机物的可生化性等。但目前臭氧技术还存在一些缺点,如 O_3 在水中的溶解度比较低,利用率不高,并且不能使水中的有机物完全矿化。而催化臭氧化技术是近年来发展起来的一种新型的常温常压下将那些难以用臭氧单独氧化或降解的有机物氧化的方法,在臭氧氧化过程中加入催化剂,不但可以提高臭氧的利用率,而且可以提高有机物的矿化率。一般所指的催化臭氧化技术包括均相催化臭氧化和异相催化臭氧化。

1 均相催化臭氧化

最早的催化臭氧化是指均相的催化 O_3 反应,利用溶液中的金属离子可以提高 O_3 氧化能力的特点,对给水或废水中的有机物进行降解。常用到的均相催化剂一般为过渡金属离子,有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 等。

Hewes 和 Davinson^[1]首先发现了 $FeSO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $NiSO_4$ 、 $CoSO_4$ 能够提高 O_3 对废水的 TOC(总有机碳)去除率。Abdo^[2]也发现 $ZnSO_4$ 、 $CuSO_4$ 和 $AgNO_3$ 在 O_3 对染料废水脱色的过程中具有催化作用。Gracia 等^[3]研究了 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 的硫酸盐类对 O_3 氧化水中腐殖质的催化作用。在较高 O_3 投量下 [$m(O_2):m(TOC) = 4.5:1$],单独 O_3 氧化使水中 TOC 的去除率达到 33%,但是在相同的实验条件下,过渡金属离子的存在大幅度地提高水中腐殖质的去除率。其中效果最好的是 Mn^{2+} 和 Ag^+ ,可使 TOC 的去除率分别达到 62%、61%,并且使 O_3 的消耗率也显著降低。

收稿日期:2006-01-12

作者简介:杨忆新(1979-),女,博士生;马军(1962-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为给水处理和污水深度处理,通讯联系人,0451-86282292, majun@hit.edu.cn。

S. Cortés 等^[4]研究了中性条件下,低浓度的 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 对 O_3 氧化氯苯的催化作用。催化作用的结果如表 1 所示。

表 1 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对于氯苯的催化臭氧化结果

催化剂	COD 去除率/%	TOC 去除率/%	氧化产物
O_3	18	5	甲醛、甲基乙二醛
Fe^{2+}	55	40	甲醛、乙二醛
Mn^{2+}	66	40	乙二醛

注: $1.5 \text{ g}(\text{O}_3)/1 \text{ g}(\text{TOC})$ 、 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ Fe}^{2+}$ 、 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ Mn}^{2+}$ 。

乙二酸是一种很难与 O_3 发生氧化反应的物质,它与 O_3 反应的速率常数非常低, $k_{\text{O}_3} = 0.04 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, D. S. Pines^[5]等发现痕量的 Co^{2+} ($2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) 即可以提高 O_3 对乙二酸的氧化率,认为弱酸性条件下 Co^{2+} 对 O_3 氧化乙二酸的催化过程可以分为 2 步:首先生成了 Co^{2+} -oxalate 络合物,随后 Co^{2+} -oxalate 络合物被 O_3 氧化为 Co^{3+} -oxalate 络合物,然后 Co^{3+} -oxalate 络合物分解生成一个 $\cdot\text{C}_2\text{O}_4^-$ 和一个 Co^{2+} (见图 1)。在络合物的反应中, Co^{2+} 被认为是反应的活性中心, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 外层电子云向 Co^{2+} 偏离使络合物相对于自由的 Co^{2+} 离子更易被 O_3 进攻。见图 1。



图 1 $\text{Co}^{2+}/\text{O}_3$ 体系对草酸的氧化过程

当 pH 值从 7 降至 5.3 时,乙二酸的降解率和 O_3

的分解率都随着 pH 值的降低而升高。这个现象与单独 O_3 氧化过程中 pH 值对 O_3 分解的影响规律是相反的,从而说明 Co^{2+} 催化臭氧化过程中的反应机理与高 pH 条件下 OH^- 引发 O_3 自分解产生 $\cdot\text{OH}$ 过程不一样。

在均相催化臭氧化过程中引入紫外辐照可以提高催化效率, Piera 等^[6-7]报道了在 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 和 Fe^{2+}/UV 体系中, 2,4-D 得到了较好的去除 ($\text{pH} = 3$); 然而只有在 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系中, 2,4-D 能被完全矿化。同样 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3/\text{UV}$ 体系对苯胺以及 2,4-二氯酚也有相当好的去除率。该研究者认为 $\cdot\text{OH}$ 为该过程中的主要活性物质。

总的来说均相催化臭氧化反应的机理可能有 2 种:过渡金属离子促进 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 或者与有机物分子形成更易参与反应的络合物从而被 O_3 氧化。

2 异相催化臭氧化

均相催化臭氧化虽然具有较好的催化效率,但是催化物质在反应中随水流而流失,因此提高了处理成本;并且被处理水中最终引入了金属离子,带来了后续金属离子的去除问题,在饮用水处理中不便应用。故采用金属氧化物作为催化剂的异相催化臭氧化对于实际应用无疑具有重要意义。所用催化剂多为过渡金属的氧化物,它们一般都具有分解 O_3 气体的能力,也常被用于处理 O_3 尾气。

2.1 锰氧化物

Mn^{2+} 在均相催化臭氧化反应中表现出了良好的催化性能,同样 MnO_2 也具有较强的异相催化性能。已有研究报道, MnO_2 对于莠去津^[8-10]、草

(上接第 309 页)

- [20] Akita S, Takeuchi H. Cloud point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30:833-836.
- [21] Akita S, Rovira M, Sastra A M, et al. Cloud point extraction of gold (III) with nonionic surfactant fundamental studies and application to gold recovery from printed substrate[J]. Sep Sci Technol, 1998, 33(14):2159-2177.
- [22] Wongwailikhit K, Tasakorn P, Prasassarakich P, et al. Gold recovery by pH switching process via cloud point extraction[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38(14):3591-3607.
- [23] Minuth T, Thömmes J, Kula M R. A closed concept for purification of the membrane-bound cholesterol oxidase from Nocardia rhodochrous by surfactant-based cloud-point extraction, organic-solvent extraction and anion-exchange chromatography[J]. Biotechnol Appl Biochem, 1996, 23:107-116.

- [24] Nunez D E, Bru R, Sanchez F A. Triton X-114 aided purification of latent tyrosinase[J]. Biomed Appl, 1996, 680(1/2):105-112.
- [25] Rangel-Yagui C O, Lam H, Kamei D T, et al. Glucose-6-phosphate dehydrogenase partitioning in two-phase aqueous mixed (nonionic/cationic) micellar systems[J]. Biotechnol Bioeng, 2003, 82(4):445-456.
- [26] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Removal of volatile aromatic contaminants from wastewater by cloud point extraction[J]. Sep Sci Technol, 2002, 37(6):1291-1305.
- [27] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Scaling up cloud point extraction of aromatic contaminants from wastewater in a continuous rotating disk contactor: I. Effect of disk rotation speed and wastewater to surfactant ratio[J]. Sep Sci Technol, 2004, 39(3):479-499.
- [28] Trakultamupatam P, Scamehorn J F, Osuwan S. Scaling up cloud point extraction of aromatic contaminants from wastewater in a continuous rotating disk contactor: II. Effect of operating temperature and added electrolyte[J]. Sep Sci Technol, 2004, 39(3):501-516. ■

酸^[11-12]、丙酮酸^[13-14]、*n*-甲基-*p*-氨基酸^[15]、磺基水杨酸^[16]、丙酸^[16]的 O₃ 氧化有很好的催化能力。

Ma 和 Graham^[9]在研究 Mn²⁺ 对莠去津的催化臭氧化过程,认为 Mn²⁺ 在溶液中被 O₃ 氧化生成新生态水合 MnO₂,随后 O₃ 在新生态水合 MnO₂ 表面发生分解生成·OH 将莠去津氧化去除。

新生态的水合 MnO₂ 胶体有良好的吸附作用,既可以吸附 H⁺,也可以吸附 OH⁻;其 pH_{zpc} 值在 2.8~4.5 之间,因此 pH 值在 5~11 之间,胶状水合 MnO₂ 表面吸附了大量 OH⁻,表面呈带负电的网络结构。OH⁻ 是一种 O₃ 分解链式反应的引发剂,因此引发了 O₃ 在水合 MnO₂ 表面分解产生·OH。

低浓度的腐殖质在溶液中可充当 O₃ 链式分解反应的引发剂从而产生·OH,因此提高了莠去津的去除率,但是高浓度的腐殖质会降低莠去津的去除率,因为过量腐殖质会消耗·OH,从而使去除效果变差^[10]。

少量的 Mn²⁺ (0.3 mg/L) 即能满足催化反应的需要,增大 Mn²⁺ 的浓度反而降低氧化效率,说明微量 Mn²⁺ 已经能引发 O₃ 的链式分解反应,过量的 Mn²⁺ 反而会消耗已生成的·OH。另外需要注意的是,莠去津在新生态水合 MnO₂ 表面的吸附行为几乎可以忽略,吸附量小于 10%。

但是在 Andreozzi 等^[11]的实验中,增大 MnO₂ 的投量会提高 O₃ 对乙二酸的氧化率,这可能是因为所用催化剂结构不同,并且乙二酸与莠去津在 MnO₂ 表面的吸附行为不同。

羧酸类物质例如乙二酸可以在金属氧化物表面形成络合物,然后通过单电子转移步骤,被还原的表面金属离子会从晶格中脱落进入液相,吸附在金属氧化物表面的 O₃ 和溶于液相中的 O₃ 可以和表面络合物反应,速率接近于分子内部的电子传递速率;O₃ 也可以将还原态的 2 价锰氧化为 3 价或 4 价。

催化臭氧化反应的速率随着 pH 值的降低而明显加快,在 pH = 4.1~6.0 之间这种变化最明显。MnO₂ 的 pH_{zpc} 为 5.6,表面上 2 种活性点 MnO⁻ 和 MnOH₂⁺ 存在 MnO⁻ + 2H⁺ ↔ MnOH₂⁺ 的平衡。

羧酸类物质在 pH 值为 4.1 时离解后所具有的官能团使之能在带正电荷的催化剂表面吸附,较高 pH 条件下锰氧化物表面呈负电性,不利于 Mn-oxalate 络合物的生成,pH 在 4.1~6 之间催化效率的降低规律与表面活性位 MnOH₂⁺ 浓度的降低规律相一致,因此较低 pH 条件下更利于催化臭氧化反应

的进行。

除此之外,还有一些受 pH 影响较大的因素需要考虑。羧酸的离解程度可以由 pK_a 指示,不仅影响羧酸分子在金属氧化物表面吸附的牢固程度,并且决定了络合物被氧化的难易性。乙二酸的离解常数为:pK_{a1} = 1.2, pK_{a2} = 4.2。当 pH 高于 4.2 时,乙二酸分子在水中才会完全电离,因此草酸在金属氧化物表面达到最大吸附出现在 pH > 4.2 的情况下。另一方面,pH 值升高,金属氧化物表面的 MnOH₂⁺ 活性位浓度却随之降低。总体来说,研究异相催化臭氧化过程时,催化剂的 pH_{zpc} 和有机物的 pK_a 都应该考虑进去。

Andreozzi 等^[13]又研究了 pH = 3 时固态 MnO₂ 及此条件下溶解性的 Mn⁴⁺ 离子对 O₃ 氧化丙酮酸的催化作用。在 25℃ 时反应 30 min 单独 O₃ 去除率几乎为零,Mn⁴⁺ 离子的催化去除率为 22%,而粉末 MnO₂ 的催化去除率可达 36%。Mn⁴⁺ 离子的催化过程中,乙酸是唯一的氧化产物,大部分 Mn⁴⁺ 离子在反应结束后会被氧化为 Mn⁷⁺,然而该研究者对粉末 MnO₂ 的催化过程未做探讨。

童少平等^[16]考察了 β-MnO₂、γ-MnO₂ 和 Mn²⁺ 离子对 O₃ 氧化磺基水杨酸和丙酸的催化作用。在 pH = 1 时 2 种 MnO₂ 对 O₃ 氧化磺基水杨酸都有一定的催化作用,并且几乎没有差别;略差于 MnSO₄ 的催化效果,推测后者生成的新生态 MnO₂ 具有催化作用,其比表面积大并且具有一定的助凝作用。在 pH = 6.5 和 8.5 时,这 2 种 MnO₂ 几乎没有催化效果,其 pH_{zpc} 分别为 3.3 和 3.7,推测反应遵循同 Andreozzi 试验相似的机理。同时考察了反应过程中最终产物乙二酸的浓度变化,在低 pH 时先升高后逐渐降低;在接近中性时,出现了积累。

2 种 MnO₂ 和 Mn²⁺ 离子对丙酸在酸性和中性下均无催化效果,被认为是否具有催化活性与被处理的目标物有关,这在以前的文献中也有报道^[17]。同时发现催化剂的存在确实促进了 O₃ 的分解,但是锰氧化物是否具有催化活性被认为与其是否促进 O₃ 分解无关。

2.2 钛氧化物

自从 20 世纪 70 年代以来,关于 TiO₂ 在环境治理方面的研究迅速开展起来^[18-20]。TiO₂ 由于其稳定的物理和化学性质、良好的抗腐蚀性以及难溶、无毒、价廉等优点被广泛地用作催化剂和载体,关于 TiO₂ 研究最多的是作为光催化剂在光催化氧化过程

中的应用,但是在催化臭氧化技术中 TiO_2 也是一种性能优良的催化剂。在异相催化臭氧化中, TiO_2 既可以作为催化剂,也可以作为其他活性组分的载体。

Paillard^[21]研究了低比表面积的负载型 TiO_2 催化臭氧化降解乙二酸,避免了后续的固液分离过程。TOC 的去除相对单独 O_3 氧化提高了 95%; 在较高 pH 下(5~9)效率更高;并且不受重碳酸盐碱度增加的影响,并认为催化臭氧化过程中并不是 $\cdot\text{OH}$ 的氧化机理,推测过程是有机物分子被吸附在催化剂的表面上,随后被同时吸附在催化剂表面的 O_3 所氧化。

Paillard^[22]也进行过 TiO_2 催化臭氧化处理 Cebbron 河水的研究,单独 O_3 氧化和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化对 TOC 的去除率不高于 10%; TiO_2 催化臭氧化可以使去除率达到 50% [$0.88 \text{ mg}(\text{O}_3)/1 \text{ mg}(\text{TOC})$]。相比于单独 O_3 氧化过程, O_3/TiO_2 体系中最终的 BDOC 浓度低了 30%,这说明 O_3 氧化的中间产物在催化过程中得到了更进一步的矿化。催化臭氧化处理后的水需氯量比单独 O_3 氧化降低 40%,三卤甲烷生成势也降低了。

Pines^[23]在 TiO_2 上负载金属,对憎水性有机物的 O_3 氧化有明显的催化作用,但是对亲水性有机物的催化效果很微弱。

Volk 等^[24]研究了 O_3 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧化对富里酸的去除效果,结果显示催化臭氧化对 DOC 的去除效果最好,相应 O_3 消耗量比单独 O_3 氧化增加, BDOC 生成量减少。其中催化剂表面吸附所引起的 DOC 去除不到 5%。但是对于 RDOC(难生物降解有机碳)的去除, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 效果最好,催化臭氧化与 O_3 氧化接近。因此该作者推断该反应条件下催化臭氧化并不遵循自由基反应机理。并且, O_3 投量为 5 mg/L 时催化臭氧化出水的需 Cl_2 量降低 27%,而单独 O_3 氧化后降低 16%, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化后出水的需 Cl_2 量反而增加 47%,作者认为这可能是因为 3 种氧化方式对富里酸与 Cl_2 反应的活性位影响不同,或者低于检测限的剩余 H_2O_2 与 Cl_2 反应造成需 Cl_2 量反而增加。

Cooper 等^[25]研究了 Al_2O_3 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 O_3 氧化乙二酸、氯乙醇、氯酚的催化效果,结果 3 种催化剂对乙二酸降解的催化效果几乎相同,反应 300 min 后,相比单独 O_3 氧化均提高 70%。 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对氯乙醇降解的催化效果几乎相同,比 Al_2O_3 的催化去除率提高 20%~30%。

然而对于氯酚来说,它与 O_3 的氧化反应速率较快,催化的效果也很好。因此有机物分子的性质也决定了催化臭氧化反应的效率。卤素原子对于某些有机物的结构起到了稳定的作用,因为卤素原子使反应中间产物更稳定。但是对于氯酚,电负性很强的 Cl 原子对于苯环上离域的 p-电子有很强的吸引,使之偏离原有轨道向 Cl 原子靠近,因而整个分子更易被亲电试剂、亲核试剂和自由基进攻,所以氯酚相对于氯乙醇来说具有更强的反应活性。并且苯环上的 H 原子更易被 $\cdot\text{OH}$ 取代。该研究者还在反应器内填加惰性表面载体拉西环,发现 O_3 的分解被促进了。由此推测催化剂可能起双重作用:增加固相表面强化 O_3 的传质,以及催化剂诱发了 O_3 分解的链反应,产生了强氧化性的自由基。

Bulanin^[26]报道了 O_3 吸附在 n-型氧化物表面会产生与表面结合的 O 原子,而与 p-型氧化物表面作用会产生具有过氧化物和超氧化物 2 种特征的离子中间体 ($\cdot\text{O}_2^- \leftrightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$), $\cdot\text{O}_2^-$ 传递一个电子给其他 O_3 分子生成 $\cdot\text{O}_3^-$, 它可以作为链反应的促进剂,加速了 $\cdot\text{OH}$ 的生成。很久以来,人们利用金属氧化物处理 O_3 尾气,其中 O_3 在金属氧化物表面发生的反应起了重要作用。

Gracia 等^[27]用浸渍法制备了锐钛矿 $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对西班牙 Ebro 河水进行催化臭氧化处理,结果显示催化剂提高了水中 TOC 与 UV_{254} 的去除率,催化剂可以吸附约 10% 的 TOC 和 UV_{254} 。他还研究了中间催化臭氧化取代原有预氯化对 THM_5 (三氯甲烷生成势)的影响,结果表明 THM_5 生成量从大到小排序为:预氯化 > 低投量 O_3 氧化 > 高投量 O_3 氧化 > 低投量 O_3 催化氧化 > 高投量 O_3 催化氧化,认为催化臭氧化提高了 TOC 的去除率是出水氯化后 THM_5 生成量减小的原因。催化臭氧化产物经 GC-MS 分析表明和水中有机物经过催化臭氧化之后芳香族化合物、酮和醛比例变小,易生物降解的酸、酯类,尤其邻苯二甲酸酯增多。

Beltran 和 Rivas^[28]发现粉末 TiO_2 对 O_3 氧化乙二酸有明显的催化效果,单独 O_3 氧化对乙二酸的去除率几乎为零, TiO_2 催化臭氧化时的去除率接近 50%。其研究了三相混合强度、 O_3 流速、 O_3 投加浓度、催化剂投量、温度等因素对反应的影响,并推测了反应机理。由于 TiO_2 表面可以吸附 O_2 产生 O_2^- ; Bulanin^[26]采用红外光谱研究了 O_3 在 TiO_2 表面的吸附,并通过同位素示踪等手段发现 O_3 通过一个终端

原子与催化剂表面结合,同时还发现了 O_3 在催化剂表面的分解,因此推测乙二酸同时被催化剂表面吸附,然后被 O_3 分解产生的表面束缚氧原子氧化,且 TiO_2 催化 O_3 氧化乙二酸的反应在动力学上属于零级反应。

Karpel Vel Leitner 等^[29]将 Cu 负载在 TiO_2 、 Al_2O_3 、黏土(5%~10%质量分数)上制得催化剂,分别加入 O_3 氧化腐殖质、水杨酸、缩氨酸的体系中。单独 O_3 氧化可使水中腐殖质和水杨酸去除 12%~15%,然而中性条件下催化臭氧化可使去除率达到 64%。 TiO_2 与 Al_2O_3 载体可与带羧基的物质发生配位体交换,因此水中的腐殖质、水杨酸在 Cu/ TiO_2 、Cu/ Al_2O_3 表面上有很强的吸附;催化臭氧化相比于吸附对 TOC 去除率的提高并不明显。但是对于缩氨酸来说,它在 Cu/ TiO_2 、Cu/ Al_2O_3 上吸附很弱,相比之下催化臭氧化的效果非常明显。黏土作为载体对有机物的吸附均较弱,Cu/黏土的催化臭氧化效果比单独 O_3 氧化和单独吸附的效果均改善许多。Cu/ TiO_2 、Cu/ Al_2O_3 有很强的催化活性,但是需要高的 O_3 剂量,这给它们的实际应用增加了难度。

Karpel Vel Leitner 的工作说明了有机物的结构与性质,以及它在催化剂表面的吸附行为对于整个催化臭氧化过程均有很重要的影响。该研究者认为虽然 Cu/ TiO_2 、Cu/ Al_2O_3 对有机物有很好的吸附效果,但是并不能因此否认它们良好的催化活性。催化剂的吸附和催化臭氧化对有机物都有很好的去除效果,然而两个过程必然遵循不同的反应机理。

Lin 等^[30]将过渡金属和贵金属 Pt、Pb、Pd、Ag、Co、Ru、Ir、Rh、Re 等分别负载在 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、活性炭等载体上制备出了二十几种催化剂。通过比较它们对 O_3 氧化甲酸的催化效果,发现 TiO_2 和活性炭作为载体具有最好的性能,在其上负载过渡金属可以大幅提高催化活性。但是该作者没有研究不同 pH 值下的催化臭氧化过程,这就给评价催化剂的活性带了困难,因为不同的催化剂在给定的 pH 条件下显示出不同的表面荷电性质,因而表现出不同的催化性能。

2.3 其他金属氧化物

Al-Hayek 等^[31]将 3 价铁负载在 Al_2O_3 上作为催化剂,以苯酚为目标物研究了对 O_3 的催化氧化性能,结果溶液中的 TOC 得到了很好的去除。单独 O_3 氧化时 TOC 的最大去除率不到 40%,加入 Al_2O_3 后最大去除率达到 70%,而 Fe^{3+}/Al_2O_3 催化过程中 TOC 去除率达到 90%。

张彭义等^[32]用浸渍法和沉淀法制备了单组分和双组分 Fe、Ni 氧化物催化剂,考察其对 O_3 氧化降解染料中间体废水-吐氏酸废水的催化效果。发现用浸渍法制得的单组分和双组分氧化物没有明显的催化活性,加入助剂 K 阻碍了 O_3 氧化反应的进行。然而采用沉淀法制得的 Fe、Ni 双组分催化剂具有明显的催化活性,Fe、Ni 比不同时催化活性差别很大,说明催化活性与活性组分比例有很大关系。

Nilesh N. Bhat^[33]采用 α -FeOOH 催化臭氧化去除氯苯,与单独 O_3 氧化相比在氯苯的去除上没有较大的提高,但是对于 TOC 的去除率提高比较明显。

3 结语

过渡金属离子在臭氧氧化水中有机物的过程中能明显提高 TOC 的去除率,作用机理分为 2 种:金属离子促进臭氧在水中的分解反应,产生了更多的活性自由基;或金属离子与有机物络合,生成更易参与反应的络合物从而被 O_3 氧化。

金属氧化物催化臭氧化的过程中,催化剂的 pH_{zpc} 和有机物的 pK_a 对反应的影响都很大。臭氧分子在金属氧化物表面上吸附的情况与氧化物的表面形态关系密切,另外有机物能否同时吸附在催化剂表面决定了反应发生的位置。

参考文献

- [1] Hewes C G, Davinson R R. Renovation of waste water by ozonation[J]. Water AIChE Symposium Series, 1972, 69: 71.
- [2] Abdo M, Shaban H, Bader M. Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts[J]. J Environ Sci Health A, 1988, 23: 693 - 697.
- [3] Gracia R, Aragües J, Cortés S, et al. Proceedings of the 12 th World Congress of the International Ozone Association [C]. Lille, France, 1995.
- [4] Cortés S, Sarasa J, Ormad P, et al. Comparative efficiency of the systems O_3 /high pH and O_3 /catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water [J]. Ozone: Science and Engineering, 2000, 22(4): 415 - 426.
- [5] Pines D S, Reckhow D. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid [J]. Environmental Science Technology, 2002, 36(19): 4046 - 4051.
- [6] Piera E, Calpe J, Brillas E. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO_2 /UVA/ O_3 and $Fe(II)$ /UVA/ O_3 systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27(3): 169 - 177.
- [7] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29(2): 135 - 145.
- [8] Ma J, Graham N. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for destruction of atrazine [J]. Ozone: Science and Engineering,

- 1997, 19(3):227-240.
- [9] Ma J, Graham N. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances[J]. *Water Research*, 1999, 33(3): 785-793.
- [10] Ma J, Graham N. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of radical scavengers[J]. *Water Research*, 2000, 34(15):3822-3828.
- [11] Andreozzi R, Insola A, Caprio V. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138(1):75-81.
- [12] Andreozzi R, Insola A, Caprio V. Quinoline ozonation in aqueous solution[J]. *Water Research*, 1992, 26(5):639-643.
- [13] Andreozzi R, Caprio V, Insola A. The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese[J]. *Water Research*, 1998, 32(5):1492-1496.
- [14] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R. Kinetic modeling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) ions[J]. *Water Research*, 2001, 35(1):109-120.
- [15] Andreozzi R, Simona M, Marotta R. *N*-methyl-*p*-aminophenol (metol) ozonation in aqueous solution: kinetics, mechanism and toxicological characterization of ozonized samples[J]. *Water Research*, 2000, 34(18):4419-4429.
- [16] Tong S P, Liu W P, Leng W H. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(10):1359-1364.
- [17] Karpel V, Gombert B, Legube B. Impact of catalytic ozonation on the removal of a chelating agent and surfactants in aqueous solution[J]. *Water Science Technology*, 1998, 38(1):203-209.
- [18] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238:37-40.
- [19] 高铁, 钱朝勇. TiO₂ 光催化氧化水中有机污染物进展[J]. *工业水处理*, 2000, 20(4):10-13.
- [20] Goswami D Y. A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1997, 119(3):101-107.
- [21] Paillard H, Doré M, Bourbigot M. Proceedings of the 10th World Congress of the International Ozone Association[C]. Monaco, 1991.
- [22] Paillard H, Carbonnier E, Roche P. Proceedings of the Conference ACS on Emerging Technologies for Hazardous Waste Management[C]. Atlanta, 1991.
- [23] Pines D, Humayan R, Reckhow D. A catalytic oxidation process for removal of ozone by-products[C]//Water Quality Technology Conference. San Francisco, 1994.
- [24] Volk C, Roche P, Joret J. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution[J]. *Water Research*, 1997, 31(3):650-656.
- [25] Cooper C, Burch R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation[J]. *Water Research*, 1999, 33(18):3695-3700.
- [26] Bulanin K, Lavalley J, Tsyganenko A. Infrared study of ozone adsorption on TiO₂ (anatase)[J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(25):10294-10298.
- [27] Gracia R, Cortes S, Sarasa J. TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water[J]. *Water Research*, 2000, 34(5):1525-1532.
- [28] Beltran F, Rivas F. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(3):221-231.
- [29] Karpel V L, Delouane B, Legube B. Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution[J]. *Ozone: Science and Engineering*, 1999, 21(3):261-276.
- [30] Lin J, Nakajima T, Jomoto T. Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone[J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2000, 22(3):241-247.
- [31] Hayek N, Legube B, Dore M. Catalytic ozonation (Fe^{III}/Al₂O₃) of phenol and its ozonation by-products[J]. *Environ Technol Lett*, 1989, 10:415-426.
- [32] 张彭义, 祝万鹏. 镍、铜氧化物对吐氏酸废水臭氧氧化的催化作用[J]. *上海环境科学*, 1996, 15(10):25-27.
- [33] Nilesh N. Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic ozonation[C]//Hazardous and industrial wastes; proceedings of the Twenty-seventh Mil-Atlantic Industrial Wastes Conference. 1995, 371-382. ■

宁波液化气进口量大幅下降

据宁波海关统计,2006年上半年宁波口岸累计进口液化气7.6万吨,价值3740.9万美元,比上年同期分别下降55.8%和47.1%。货物全部以一般贸易方式进口,进口平均价格为495.3美元/吨,同比上涨19.6%。进口品种为液化丙烷和液化丁烷。

据悉,2006年上半年宁波口岸进口液化气自科威特、阿拉伯联合酋长国、沙特阿拉伯和卡塔尔等中东国家进口量下降。其中自科威特进口2.5万吨,下降65.3%;

自阿拉伯联合酋长国进口2.3万吨,下降49.5%;自沙特阿拉伯和卡塔尔的进口量则下降至零。但自其他非中东国家的进口量大幅增长,其中自澳大利亚进口液化气2.1万吨,增长2.1倍。

液化气进口量减价扬的主要原因:一是国际原油价格高位运行带动液化气价格上涨;二是国内供需矛盾突出,缺口较大;三是国内外市场价格严重倒挂致使企业放缓液化气进口速度。