

O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 协同降解苯酚的研究

郭 晗¹, 鲍治宇², 董延茂²

(1. 大连市市政工程勘测设计院, 辽宁 大连 116011; 2. 苏州科技学院环境科学与工程系, 江苏 苏州 215011)

摘要 采用催化臭氧化技术对降解苯酚进行研究。考察了进气流量、苯酚初始浓度、催化剂投加量、pH 值及温度等因素对苯酚降解的影响。研究表明 在一定范围内, 随着进气流量的增加、温度的降低, 苯酚的降解速率加快 溶液 pH 值对催化臭氧化有比较重要的影响, 在 pH 值为 8 ~ 10 时, 苯酚的去除率最高。

关键词 催化臭氧化 ; 臭氧 ; 苯酚 ; TiO₂

中图分类号 X703 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-6933(2008)05-0083-04

Degradation of phenol by O₃, TiO₂ and γ-Al₂O₃

GUO Han¹, BAO Zhi-yu², DONG Yan-mao²

(1. Dalian Municipal Engineering Survey and Design Institute, Dalian 116011, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract The catalytic ozonation technique was used to treat phenol wastewater. The influences on the removal efficiency of the ozone flow rate, the initial phenol concentration, the amount of catalyst, temperature and the initial pH value were investigated. The results show that, under certain conditions, the phenol removal efficiency increased along with the increase of the ozone flow rate and the decrease of temperature. Meanwhile, the initial pH value had an important effect on the phenol removal efficiency, which was greatest when the pH value was in the range of 8 to 10.

Key words : catalytic ozonation ; ozone ; phenol ; TiO₂

苯酚在工业上的用途极广, 是一种重要的化工原料, 并且常常被用作消毒剂。由于工业门类、产品品种和工艺条件不同, 因此, 产生的含酚废水其组成和浓度差别很大。苯酚污染面广且量大, 若不经处理直接进入地下和地面饮用水源, 会对生态环境和人体健康带来极大的危害^[1-2]。目前处理苯酚废水的主要方法集中在化学氧化法上, 如 Fenton 试剂氧化法^[3-4]、电化学氧化法^[5-7]、二氧化钛催化氧化法^[8-11]等。本文采用负载型催化剂 TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化臭氧化降解苯酚, TiO₂ 作为催化剂具有性质稳定的优势, 相比于铁、锰等氧化物, 不易出现金属离子溶出的现象^[12], 而且负载型催化剂不存在不易分离、回收困难等缺点。通过考察一些因素对其去除率的影响, 可以了解环状化合物催化臭氧化过程中的降解情况。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯酚、无水乙醇、盐酸、碘化钾、溴酸钾、碘酸钾、硫酸、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、四氨基安替比林、铁氰化钾、氨水、氯化铵、磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠(以上试剂均为 A. R. 分析纯), 钛酸丁酯、叔丁醇为 C. P. 化学纯; CFG-107- I 型臭氧发生器由哈慈集团苏州麦克斯环境科技有限公司提供, HL-3B 恒流泵、UV762 紫外可见分光光度计和 PHS-3C 型精密 pH 剂均由上海精密科学仪器有限公司出品, 选用直径均为 2 mm 的 γ-Al₂O₃。

1.2 催化剂的制备

将钛酸丁酯、无水乙醇、蒸馏水按 3:12:1 的体积比混合, 将钛酸丁酯滴入搅拌的无水乙醇中, 在上

基金项目 江苏省环境科学与工程重点实验室课题(KJS03075)

作者简介 郭晗(1981—), 女, 辽宁大连人, 硕士, 从事水污染控制工程设计工作。E-mail: hracymain@163.com

通讯作者 鲍治宇, 教授, E-mail: zybao@mail.usts.edu.cn

述溶液中加入一定量的抑制剂盐酸,继续搅拌并逐滴加入 H_2O ,搅拌至溶胶状,选用直径约为 2 mm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔小球,负载前进行热处理,将处理过的一定量的载体浸渍在前述溶胶中,30 s 后捞取烘干。重复浸渍步骤若干次,同样方法热处理。然后在马福炉中 100°C 下处理 30 min,升温至 450°C 保温 2 h, 500°C 维持 1 h,得到 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[13]。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 XRD(X 射线衍射)分析

XRD 分析所用仪器为荷兰帕纳科公司(PANalytical Company)生产的 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪,X 射线波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$,计数器为超能探测器(X'Celerator)。

对负载型催化剂 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面的 TiO_2 粉体进行 X 射线衍射,结果见图 1。由图 1 可见,粉体的晶化情况良好,其各个衍射峰均比较尖锐,强度较大。将其与标准 JCPDF(粉末衍射文件)卡片对照后可知,粉体晶化为完好的锐钛矿结构,其各个衍射峰的峰强和峰位均与标准图谱给出的相一致。同时,在图谱上没有发现其他相的衍射峰,这说明制备出的产物为相结构单一的锐钛矿 TiO_2 。文献[14]也表明,锐钛矿更适合作为臭氧化过程中的催化剂。

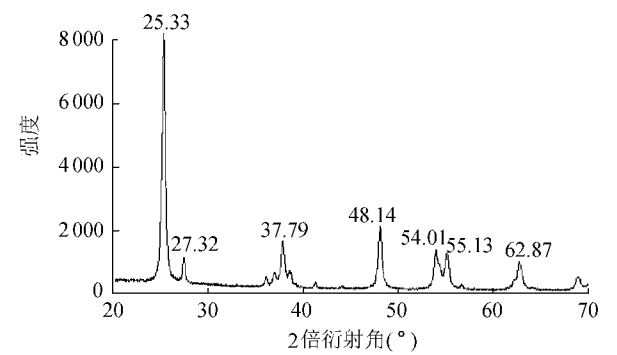


图 1 TiO_2 的 X 射线衍射图谱

1.3.2 SEM(扫描电镜)分析

为了了解 TiO_2 的颗粒尺寸、表面形貌及负载 TiO_2 后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分子筛上的表面成分,采用日本日立(Hitachi)公司生产的 S-570 型扫描电镜对样品进行分析,条件为电压 15 kV,放大倍数 10^5 。

图 2 是 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 放大 10^5 倍的扫描电镜照片。可以直观地看出该负载型催化剂表面 TiO_2 大部分都较为圆整,尺寸均匀,粒径平均为 20 nm。从图 2 还可以看出膜表面也有裂纹,这可能是热处理过程中,液体挥发收缩应力变大造成的,但是这种负载缺陷也防止了负载物堵塞 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔道,从而保持了催化剂颗粒良好的吸附性能,便于催化剂与污染物的充分接触。

图 3 为负载 TiO_2 后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分子筛上的表面成

分。由图 3 可知,分子筛表面覆盖了 92.12% (重量百分比) TiO_2 。

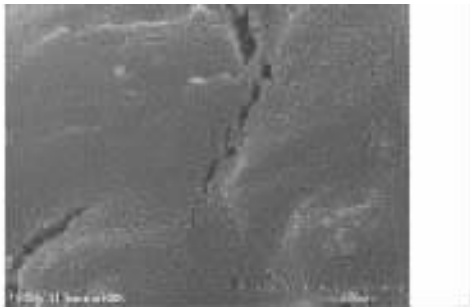


图 2 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 SEM 照片

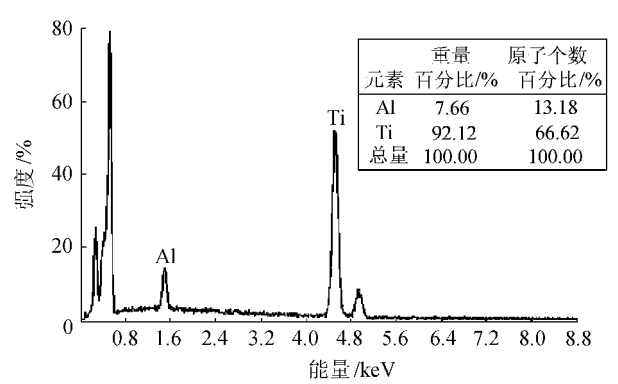


图 3 负载 TiO_2 后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分子筛上的表面成分

1.4 实验装置及流程

反应在自制的玻璃反应器($\varnothing 60 \text{ cm} \times 600 \text{ mm}$)中进行,每次处理的总体积为 1 600 mL,催化剂置于反应器底部,装置如图 4。所有中间过渡连接都为硅胶管和聚四氟乙烯管,臭氧反应器放置在恒温房间中,反应器底部置有玻璃珠以使布气均匀。除特别说明外,均为室温 20°C ,苯酚初始质量浓度 10 mg/L,气体流量 80 L/h,溶液 pH 值用 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 来调节,每次 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入量为 100 g,且均为一次性投加。

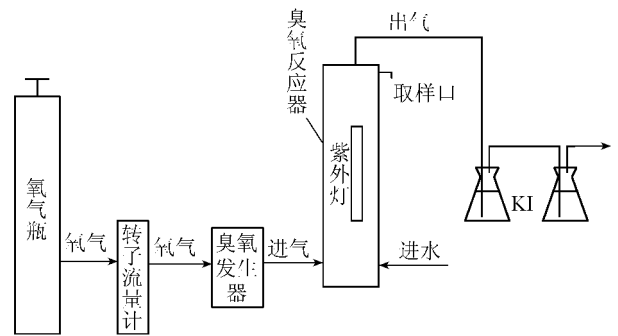


图 4 实验装置流程

通过恒流泵将苯酚溶液打入反应器中,催化剂一次投加,同时通入臭氧,每隔一段时间取样,取样后立即加入少量 0.025 mol/L 的硫代硫酸钠终止臭氧的反应。采用 4-氨基安替比林直接光度法测定苯酚浓度。

2 结果与讨论

2.1 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚

图 5 为 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 和 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 三种氧化体系在相同实验条件下降解苯酚的情况,可以看出,反应 20 min 后,单独催化剂吸附对苯酚的去除率仅为 2%,可以基本忽略催化剂吸附苯酚对本实验研究的影响^[15]。O₃ 和 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 对苯酚的去除率分别为 92% 和 99%,说明臭氧氧化是降解苯酚的主要因素。但是 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的速率明显大于单独臭氧氧化,其转折点发生在反应 10 min 时,此时的去除率已达 99%,说明 O₃ 和 TiO₂/γ-Al₂O₃ 在降解苯酚时具有一定的协同作用,二者的相互作用是苯酚去除率提高的原因之一。由文献^[16-18]知机理如下:臭氧从气相进入液相,臭氧和苯酚均聚集在催化剂表面(TiO₂ 活性部位和 γ-Al₂O₃ 活性部位),苯酚被吸附在 TiO₂ 活性部位和 γ-Al₂O₃ 活性部位,被吸附在催化剂表面的臭氧同时也是氧化剂,可以氧化已经羟基化的反应产物,是表面羟基的另一个来源,机理的最后步骤是吸附在 TiO₂ 活性部位的苯酚和水中未被吸附的剩余臭氧之间的表面反应。

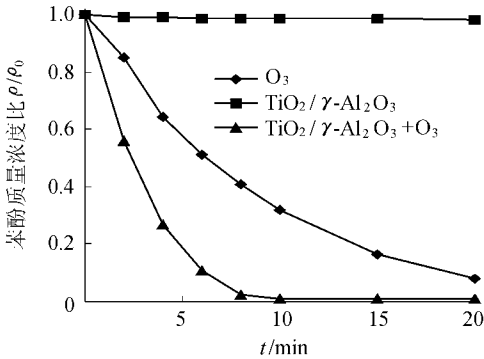


图 5 三种氧化体系降解苯酚(温度 10℃ pH=8)

2.2 气体流量对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响

本实验通过改变气体流量来改变臭氧投加量,考察了气体流量 Q 分别为 25 L/h、50 L/h、80 L/h、100 L/h 时苯酚的去除率,实验结果如图 6。就总体的反应趋势而言,苯酚去除率均随进气流量的增大而提高,但是当气体流量为 100 L/h 时苯酚去除率反而下降。这是因为当气体流量达到 80 L/h,臭氧水溶液接近饱和,而气体流量大于 80 L/h 时,由于气流量的增大,气流中的氧气比例持续升高,虽然臭氧绝对量增加,但是单位氧气所携带的臭氧量却减少,因此臭氧在水中的停留时间也相应缩短,气液接触不充分,因此处理效果反而不理想。这说明臭氧化受多个因素的影响,臭氧从气相进入液相,气相臭氧

浓度、液相臭氧浓度、气液间搅动剧烈程度、气液接触面积等多种因素都会影响苯酚的去除率。

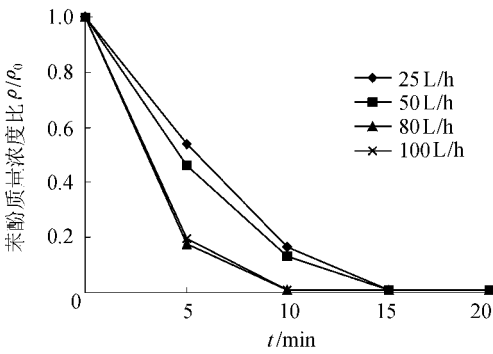


图 6 气体流量对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响(非缓冲溶液)

2.3 苯酚初始质量浓度对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响

图 7 为苯酚初始质量浓度对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响。可以看出,在相同实验条件下,苯酚初始质量浓度不同,其降解速率也有所不同,相对来说浓度低的降解速率更大一些。苯酚初始质量浓度为 2.5 mg/L 时,处理 2 min 后去除率达到 50%;质量浓度为 50 mg/L 时,处理 2 min 后去除率达 9.0%,随着处理时间的延长,去除率都有所上升。但是浓度高的溶液中其含有的苯酚分子数目多,苯酚降解的绝对量就更大,对于臭氧的使用效率就越高。所以会产生保持臭氧的发生量不变,处理一段时间,苯酚初始浓度越高其去除率越高的现象。因此,在对不同浓度的苯酚进行臭氧化处理时要选用合适的臭氧发生量,以免造成臭氧供应不足或浪费(即臭氧利用率下降)的情况。

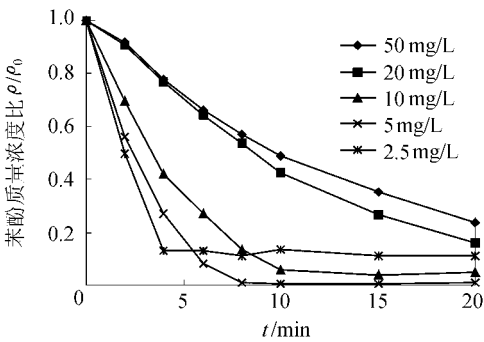


图 7 苯酚初始质量浓度对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响(非缓冲溶液)

2.4 催化剂投加量对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响

图 8 为催化剂投加量对 O₃/TiO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚的影响。可以看出,随着催化剂投加量的增加,苯酚的降解速率也随之增加。当催化剂的投加量达到 100 g(相当于 62.5 mg/L)后,再增加催化剂的投加

量,苯酚的降解速率明显减慢,这可能是由于随着催化剂投加量的增加,反应速率不断加快,当催化剂的投加量达到一定值后,降解速率达到最大,继续投加催化剂对于提高降解速率已经没有促进作用,说明催化剂的能力也不是无限的,它只在一定范围内对臭氧化产生较好的催化作用。

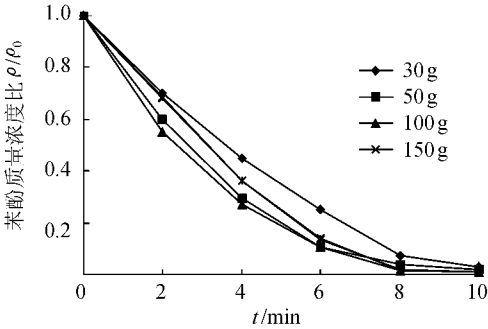


图8 催化剂投加量对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响(非缓冲溶液)

2.5 pH 值对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响

图9为pH值对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响。可以看出,随着pH值的升高,苯酚的去除率也在增加。反应20min时,pH值为4和8所对应的 ρ/ρ_0 分别为0.96和0.05。这是由于苯酚属于可离解性有机物,在水相中以离子态和非离子态存在,pH值升高,有利于苯酚离解,而一般情况下,有机物在离解状态更易与臭氧发生氧化反应^[13]。但当体系pH值大于8之后,pH值对苯酚去除率的提高不明显,特别是20min后,pH值的变化对降解效果几乎没有影响。产生上述结果的原因可能是以下两点 ①臭氧的传质作用控制了整个降解反应。在较强碱性条件下,臭氧会发生自我分解作用,直接导致液相臭氧浓度减少。②当溶液pH值过高时, OH^- 促进臭氧分解产生过量的羟基自由基,羟基自由基之间相互猝灭消耗,导致用于降解苯酚的臭氧和羟基自由基量减少,因而去除率降低^[12]。

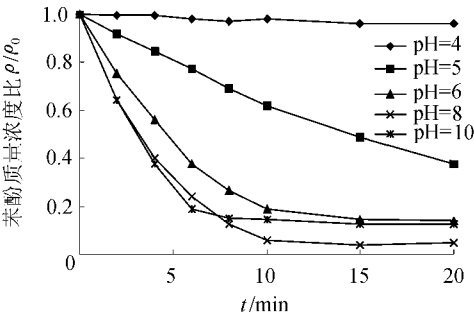


图9 pH 值对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响

2.6 温度对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响

温度在这里产生两方面影响。一方面温度升

高,使得反应物的活化分子数增多,从而提高氧化反应的表现反应速率;另一方面也使亨利常数增大,减小了臭氧从气相向液相转移的推动力。图10为温度对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响。可以看出,当溶液温度为 10°C 时,苯酚的去除率最高,随着温度的升高,苯酚的去除率在逐步降低。

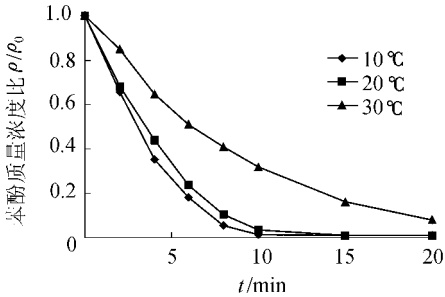


图10 温度对 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降解苯酚的影响(pH=8)

3 结 论

$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对苯酚的去除有比较好的效果。通过实验研究可以得到如下结论:

- a. 进气流量对苯酚的降解有一定影响,进气流量较小时,苯酚的降解速率随着进气流量的增加而提高,但是当流量达到某一值后,苯酚的降解速率不再随进气流量增加而提高。
- b. 苯酚初始质量浓度不同其降解速率也有所不同,相对来说质量浓度低的降解速率更快一些。
- c. 溶液初始 pH 值对苯酚的去除率有很大的影响,在 pH 值 8~10 时,其去除率最高。
- d. 随着催化剂投加量增加,苯酚的降解速率也随之增加。当催化剂的投加量达到 100 g (相当于 62.5 mg/L) 后,再增加催化剂的投加量,苯酚的降解速率不再提高。
- e. 苯酚的降解速率随温度的升高而降低。溶液温度为 10°C 时,苯酚的去除率最高。

参考文献:

[1] 钟理, KUO C H. 含氯酚废水 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 高级氧化过程及其动力学[J]. 中国造纸, 2000, 19(3): 35-38.
[2] 钟理, 陈建军, 张浩. 臭氧氧化降解苯酚的动力学研究[J]. 中国给水排水, 2002, 18(9): 3-11.
[3] 何蕊, 徐科峰, 奚红霞, 等. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J]. 华南理工大学学报, 2003, 31(5): 51-55.
[4] MARTNEZ F, CALLEJA G, MELERO J A, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyse [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60: 185-194.

(下转第 90 页)

最低,为 61.72%,正磷酸盐几乎完全被去除。

参考文献：

[1] MIETTINEN I T, VARTIAINEN T, MARTIKAINEN P J. Phosphorus and bacterial growth in drinking water [J]. Appl Environ Microbial, 1997, 63(8) 3242-3245.

[2] 于鑫, 张晓健, 王占生. 磷元素在自来水生物处理中的限制因子作用 [J]. 环境科学, 2003, 24(1) 57-62.

[3] 桑军强, 余国忠, 张锡辉, 等. 磷与水中细菌再生长的关系 [J]. 环境科学, 2003, 24(4) 81-84.

[4] 李星, 聂学峰, 杨艳玲, 等. 孔雀绿——磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量磷 [J]. 哈尔滨商业大学学报, 2006, 21(5) 558-562.

[5] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究 [J]. 环境化学, 1990, 9(3) 1-12.

[6] 田宝珍, 汤鸿霄. $Fe(III)$ 水解过程中无机阴离子的影响

作用 [J]. 环境化学, 1993, 12(5) 365-372.

[7] 田宝珍, 汤鸿霄. 含磷酸盐的 $FeCl_3$ 水解溶液的化学特征 [J]. 环境化学, 1995, 14(7) 329-336.

[8] ROGER L P, ROGER J A. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides [J]. Soil Sci Soc Amer Proc, 1975, 39(5) 837-841.

[9] FYTIANOS K, VOUDRIAS E, RAIKOS N. Modelling of phosphorus removal from aqueous sand waste water samples using ferric iron [J]. Environmental Pollution, 1998, 101(1) : 123-130.

[10] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质 [M]. 北京 : 科学出版社, 2006 31-34.

[11] 黄任元, 曾光明, 张宇. 混凝沉淀对水中微量有机磷农药的去除研究 [J]. 南华大学学报 : 自然科学版, 2005, 19(3) 32-35.

(收稿日期 2007-03-03 编辑 高渭文)

(上接第 86 页)

[5] 李天成, 朱慎林. 电催化氧化技术处理苯酚废水研究 [J]. 电化学, 2005, 11(1) 101-104.

[6] COMNIELIS C, PULGARIN C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1993, 23 108-112.

[7] WU Zu-cheng, ZHOU Ming-hua. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35 2698-2703.

[8] 樊彩梅, 唐琦, 孙彦平. 掺杂钕离子纳米 TiO_2 的制备及光催化降解水中苯酚的研究 [J]. 稀有金属, 2006, 30(6) : 774-778.

[9] 周广阔, 冯贵颖. B、Mo 掺杂 TiO_2 光催化剂降解苯酚的研究 [J]. 西北农业学报, 2006, 15(6) 85-89.

[10] 田维, 张洪林, 蒋林时. 改性纳米 TiO_2 光催化降解苯酚活性的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(6) 4-6.

[11] GRZECHULSKA J, MORAWSKI A W. Letter to the editor : photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P-25

TiO_2 bed for removal of phenol from water [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2003, 46 415-419.

[12] 杨忆新, 马军, 张静, 等. 硅胶负载纳米 TiO_2 催化臭氧氧化降解水中微量硝基苯的研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(8) 1258-1264.

[13] 王炎, 尤宏, 王强. 多孔材料负载型 TiO_2 光催化剂的制备及其性质 [J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1) 117-119.

[14] 杨霞. 负载型 TiO_2 催化剂催化苯酚和草酸二甲酯酯交换反应的研究 [D]. 天津 : 天津大学, 2004.

[15] 竹湘锋. 有机废水的催化臭氧氧化研究 [D]. 杭州 : 浙江大学, 2005.

[16] 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究 [J]. 环境科学, 1998, 19(1) 1-4.

[17] KAPTIJIN J P. Ecoclear process, results from full-scale installation [J]. Ozone Sci Eng, 1997, 19 297-305.

[18] LOGEMANN F P, ANNEE J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process [J]. Water Sci Tech, 1997, 35 : 353-360.

(收稿日期 2007-04-24 编辑 徐 娟)

欢迎订阅 2009 年《环境监测管理与技术》

全国中文核心期刊 江苏省一级期刊

《环境监测管理与技术》是由江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心站联合主办的集学术性与实用性于一体的环境科技双月刊,国内统一刊号 :CN 32-1418/X,国际标准刊号 :ISSN 1006-2009。本刊立足江苏,面向全国,以从事环境管理、环境监测、环境监察和环境科研、环境教学的专业技术人员、管理干部、教师及其他环境科技工作者为服务对象,辟有管理与改革、环境监察、专论与综述、研究报告、调查与评价、标准化、监测技术、污染防治技术、争鸣与探索、工作经验、知识介绍、国外环境、动态与简讯等栏目,从多角度向读者介绍国内外环境保护的新成果、新技术、新动态、新经验。

本刊邮发代号 :28-341,全国各地邮局均可订阅。如漏订,可向本刊编辑部补订。本刊逢双月 25 日出版,定价为 8.00 元/期,全年定价 48.00 元。热忱欢迎新、老订户订阅。

编辑部地址 :210013 南京市虎踞路 175 号 电话 : (025)83701931
电子信箱 :HJJS@chinajournal.net.cn 传真 : (025)83336958