

铁基催化剂中催化臭氧氧化的有效成分分析

王赫¹, 王红武¹, 马鲁铭^{1,2}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092;

2. 南京大学盐城环保技术与工程研究院, 江苏 盐城 224000)

摘要: 为了研究铁基催化剂催化臭氧氧化过程中降解有机物的有效成分以及催化氧化机理, 以草酸为目标污染物, 采用铁基催化剂催化臭氧氧化和单独臭氧氧化2种方法去除草酸。研究表明, 前者对COD的去除率达到85%以上, 显著优于单独臭氧氧化的去除效果。X射线衍射和电镜表征发现, γ 型羟基氧化铁(γ -FeOOH)是铁基催化剂的有效催化成分。在酸性条件下, 铁基催化剂催化臭氧氧化过程溶出的铁离子最终以 γ -FeOOH形式沉淀, 进而参与催化作用。电子顺磁共振波谱仪测定结果表明, $\cdot\text{OH}$ 是催化臭氧氧化过程中重要的中间产物, 是降解有机物的有效成分。

关键词: 铁基催化剂; 臭氧氧化; γ 型羟基氧化铁; 羟基自由基

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-2455(2020)01-0050-05

Analysis of effective components in catalytic ozonation by iron-based catalysts

WANG He¹, WANG Hong-wu¹, MA Lu-ming^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Nanjing University & Yancheng Academy of Environmental Protection Technology and Engineering, Yancheng 224000, China)

Abstract: In order to study the effective components of iron-based catalysts degrading organic matters during catalytic ozonation process, as well as the mechanism of the catalytic oxidation, two methods: iron-based catalyst catalytic ozonation and single ozonation, were adopted to remove oxalic acid. The study results showed that, the removal rate of COD by iron-based catalyst catalytic ozonation reached above 85%, which was superior to the removal rate by single ozonation. The X ray diffraction and electronic speculum representation showed that, γ -FeOOH was the effective catalytical component of iron-based catalysts. Under acidic condition, iron ions dissolved out from catalytic ozonation process by iron-based catalyst was finally precipitated in γ -FeOOH form, and then participated in the catalysis. The measurement results of EPR spectrum showed that, $\cdot\text{OH}$ was considered to be significant intermediates in the process of catalytic ozonation and also played an important role in the degradation of organic compounds.

Keywords: iron-based catalyst; catalytic ozonation; γ -FeOOH; hydroxyl radicals

高级氧化法作为一种新兴废水处理技术, 近年来得到许多关注和应用。其中臭氧因其氧化性较高, 易溶于水, 无二次污染, 且生产过程简单而被广泛应用于造纸废水处理、自来水消毒、工业废水除臭等领域^[1-3]。单独臭氧氧化具有一定的选择性^[4], 氧

化能力有限, 在处理复杂的工业废水过程中, 矿化率较低; 在某些情况下, 由单独臭氧氧化工业废水产生的中间产物具有较高的生物毒性^[5]。已有研究表明: 加入合适的催化剂, 可有效提高臭氧氧化的矿化效果, 弥补单独臭氧氧化的缺陷, 尤其是过渡

基金项目: 国家自然科学基金(21876111)

金属的氧化物催化效果较好^[6]。铁基催化剂已被应用于实际工程实践之中^[7]。在实际工程应用过程中, 铁基催化剂的消耗问题备受关注。因此, 探究铁基催化剂催化臭氧氧化的机理以及催化有效成分, 可为更加合理高效地利用铁基催化剂提供参考。

草酸在常温常压条件下与臭氧反应速率较低($k \leq 0.04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[8], 而与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率相对较高, 易于推断反应机理, 且草酸属于高度氧化的羧酸, 其降解产物相对简单, 不会造成二次污染。因此, 本研究以草酸为目标降解物, 探究催化臭氧过程中的机理以及催化剂的主要有效成分。

1 材料与方法

1.1 试验用水

试验用水为人工配置的草酸溶液, 采用购置于麦克林的纯度为 99.5% 以上的草酸二水合物配置, 其他所有溶液均由去离子水配制而成。用 0.1 mol/L 氢氧化钠与 0.1 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值。含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶液分别采用氯化亚铁和氯化铁配制。除有特殊说明之外, 草酸初始浓度为 6 mmol/L, 理论 COD 质量浓度为 96 mg/L。

1.2 试验装置

试验装置示意图如图 1, 主要由空气干燥柱、电晕放电式臭氧发生器、反应柱和臭氧吸收器构成。该臭氧发生器通过电晕放电使经过干燥柱后的空气形成臭氧进入反应柱。反应柱由树脂玻璃制成, 直径为 80 mm, 高为 700 mm。反应柱下端接有曝气头, 曝气头上方放置筛板, 筛板上方放置铁基催化剂。反应柱上段封闭, 侧面装有取样口, 尾气被柱后装有饱和 KI 溶液的臭氧吸收器吸收。将铁刨花清洗后经 H_2O_2 氧化改性制备铁基催化剂, 制备完成后水封待用。

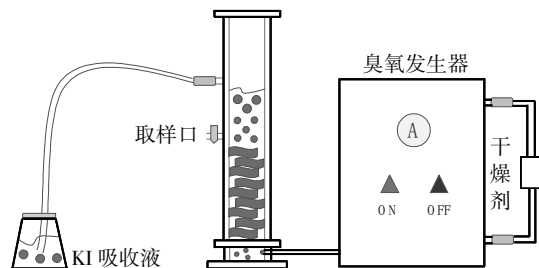


图 1 铁基催化剂催化臭氧氧化装置

Fig. 1 Catalytic ozonation device of iron-based catalyst

1.3 试验方法

试验对比了催化臭氧氧化和单独臭氧氧化对草

酸的去除效果, 并对其中可能存在的影响因素进行分析。所有试验均在常温常压下进行。

单独臭氧氧化试验方法: 反应柱中不加任何催化剂填料, 直接对草酸溶液进行连续曝气 180 min, 并间隔一定时间取样。

催化臭氧氧化试验方法: 先对装填了催化剂的反应柱通入臭氧, 进行臭氧曝气 30 min, 以去除反应柱中的杂质, 而后加入草酸溶液, 连续通入臭氧至反应柱中, 使反应过程中有充足的臭氧, 直到反应结束停止曝气。经过预试验测定, 臭氧供气流量为 2 L/min, 臭氧质量浓度为 18 mg/L。样品取出后, 立刻测定铁离子浓度, 其余水样保存在冰箱(温度 $< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$), 并在 24 h 内完成其他指标测定。

1.4 分析方法

铁离子浓度采用林菲啰啉分光光度法, COD 浓度采用重铬酸钾法, pH 值采用便携式 pH 仪测定。通过 X 射线衍射(XRD)对催化剂表面的晶格结构进行表征, 通过扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂表面的形态变化, 通过电子顺磁共振波谱仪(EPR)确定自由基的存在以及种类。

2 结果与讨论

2.1 催化臭氧氧化草酸效果对比

铁基催化剂催化臭氧氧化草酸效果对比见图 2。

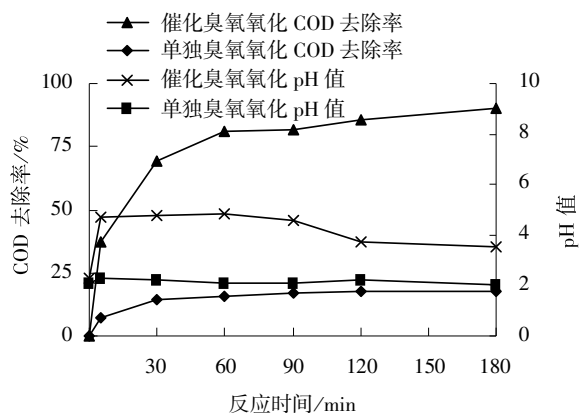


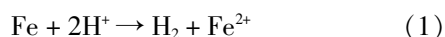
图 2 氧化草酸过程中 COD 及 pH 值的变化情况

Fig. 2 Variation of COD concentration and pH value during oxalic acid oxidation

臭氧对有机物的氧化主要包括 2 种途径: 一种是直接氧化有机物; 一种是通过形成具有较强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 来间接氧化有机物^[9]。从图 2 可看出, 单独臭氧氧化草酸, 在 180 min 以后, COD 去除率为 20%, 这主要是由臭氧直接氧化得到的; 在整个氧化过程中, 溶液 pH 值比较稳定。加入铁基催

化剂后, 反应 180 min 的 COD 去除率高达 85%, 催化臭氧氧化过程具有明显的降解草酸效果。在催化反应过程中, 溶液 pH 值会随之上升, 然后稍微下降, 最终稳定在 3.7 左右。文献[8]表明单独臭氧与草酸的反应速度较为缓慢, 单独臭氧降解草酸效果较差, 铁基催化剂对草酸有明显的去除效果, 因此进一步分析该过程以揭示其催化机理。

在单独臭氧条件下溶液 pH 值没有发生明显的变化, 加入催化剂后 pH 值在 5 min 内有明显上升。主要原因为: 单独臭氧条件下草酸降解速率较为缓慢, 且没有充分降解; 而加入催化剂后溶液中的 H^+ 与加入的铁基催化剂发生如下反应, 导致溶液 pH 值明显升高。



溶液中铁离子浓度的测定结果如图 3 所示。

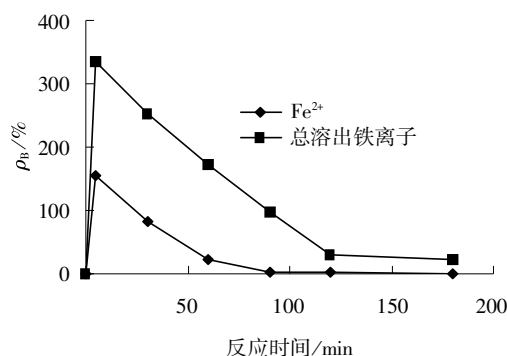


图 3 Fe^{2+} 浓度与总溶出铁离子浓度的变化情况

Fig. 3 Variation of Fe^{2+} concentration and total dissolved out iron ions concentration

在反应最初 5 min 内, 溶液中存在大量 Fe^{2+} , 也证明了反应式(1)在体系中确实发生。随着反应的进行, Fe^{2+} 浓度和总溶出铁离子浓度逐渐降低。因为溶液 pH 值上升之后, Fe^{2+} 溶出的速度减缓, 同时臭氧也不断氧化 Fe^{2+} 形成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与 OH^- 逐渐形成沉淀, 从而使得 Fe^{2+} 浓度和总溶出铁离子浓度降低, 随后 pH 值呈现缓慢降低。

2.2 初始铁离子浓度的影响

有文献报道二价钴可以催化臭氧氧化降解草酸^[10], Fe^{3+} 与草酸根离子络合有利于草酸的降解^[11]。本反应体系中溶液在前 30 min 内存在 Fe^{2+} , Fe^{3+} 在溶液中存在时间较长, 因此考察不加铁基催化剂条件下, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和溶液的 pH 值变化对试验过程的影响。 Fe^{2+} 初始浓度根据投加的亚铁盐控制, Fe^{3+} 初始浓度根据反应过程产生的铁离子浓度确定。试

验结果见图 4~图 6。

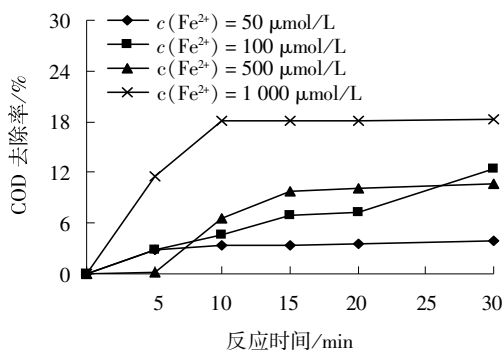


图 4 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of Fe^{2+} dosage on COD removal

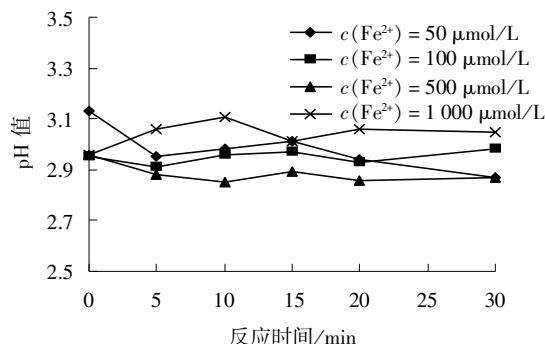


图 5 Fe^{2+} 投加量对草酸溶液 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of Fe^{2+} dosage on oxalic acid solution pH value

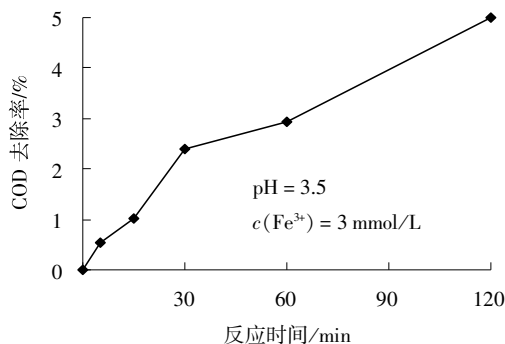


图 6 Fe^{3+} 浓度对 COD 去除效果随时间的变化情况

Fig. 6 Effect of Fe^{3+} dosage on COD removal

试验结果表明, Fe^{2+} 浓度对臭氧氧化草酸的去除没有太大影响, 虽然在 Fe^{2+} 浓度较高的条件下草酸的去除效果相对较好, 但最终效果与单独臭氧差距不大。 Fe^{3+} 浓度对臭氧氧化草酸的影响更小。反应过程中溶液 pH 值没有发生明显变化, 也与单独臭氧氧化草酸过程相似, 因此 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 不具备催化臭氧降解草酸的能力。

2.3 催化剂表征

以上分析表明是催化剂异相催化臭氧进而间接

氧化草酸, 对催化剂本身进行分析与表征, 结果如图 7、图 8 所示。

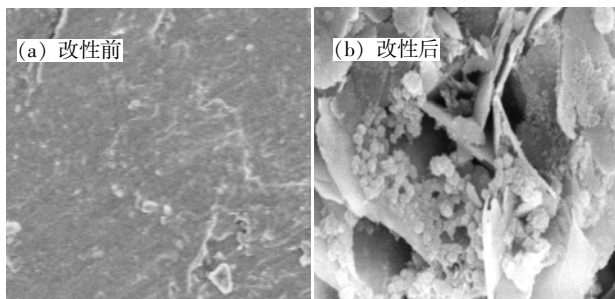


图 7 铁基材料改性前后电镜扫描图片

Fig. 7 SEM images of iron-based material before and after modification

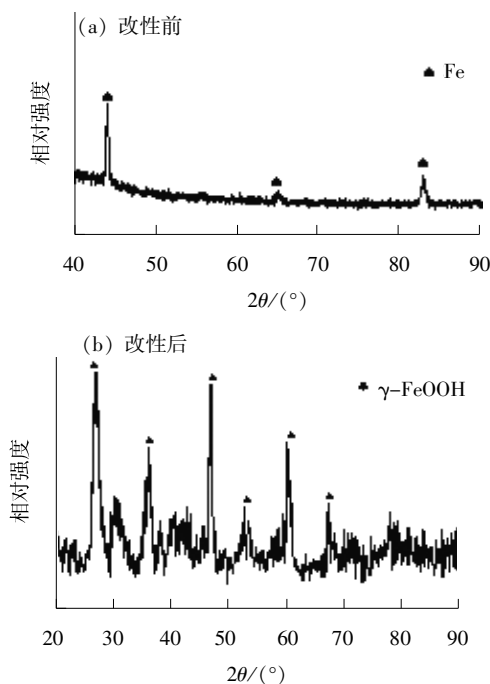


图 8 铁基材料改性前后 XRD 扫描图谱

Fig. 8 XRD results of iron-based material before and after modification

由图 7(a)、(b)对比表明, 经 H_2O_2 改性后铁基催化剂表面更加粗糙多孔。这种不规则的晶体结构使得催化剂的比表面积增加, 反应位点也明显增多, 从而提高臭氧在体系中的滞留时间, 也增大了物质的传质效率, 具有较好的催化效能。

由图 8(a)、(b)对比表明, 铁基材料改性后出现 γ 型羟基氧化铁($\gamma\text{-FeOOH}$)的峰, 未出现零价铁的峰, 说明改性后的铁基材料表面的主要成分是 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。该种晶体表面有大量的晶格氧和吸附氧, 晶格氧结构具有良好的催化效果^[12]。

本研究体系在酸性条件下有较多铁离子溶出并且沉淀。取反应过程产生的沉淀物进行过滤, 冷冻干燥, 进行 XRD 扫描分析, 结果如图 9 所示。

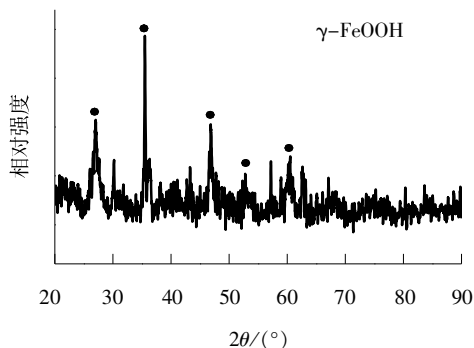


图 9 溶出铁离子沉淀物 XRD 扫描图谱

Fig. 9 XRD results of iron ions precipitate

由图 9 可以看出, 沉淀物的主要成分仍为 $\gamma\text{-FeOOH}$, 表明即使铁基催化剂发生铁离子溶出并产生沉淀, 沉淀物的最终产物仍是具有催化效应的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。

综上, 铁基催化剂的有效成分为 $\gamma\text{-FeOOH}$, 溶出的铁离子最终以 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的形式沉淀。因此, 在铁基催化剂的应用过程中, 需及时做好沉淀物的回收、提纯、再利用, 解决催化剂的消耗问题。

2.4 催化臭氧氧化机理

近些年不少文献报道, 催化臭氧氧化降解有机物主要是因为形成了具有较高氧化还原电位的 $\cdot\text{OH}$ ($\text{ORP} = 2.70 \text{ eV}$)^[13], 进而使得有机物被氧化。本研究体系表明铁基催化剂存在的条件下, 催化臭氧氧化降解草酸效果好。草酸与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率相对较高($k = 7.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[14], 为了进一步确定本研究体系的催化机理, 检测铁基催化剂催化臭氧氧化过程中是否有 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

在反应过程中, 通过电子顺磁共振波谱仪(EPR), 直接检测溶液中是否有 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 结果如图 10 所示。

由图 10 可以明显看出, 单独臭氧氧化草酸过程中, 谱图没有明显的峰值, 说明在该过程中没有明显的自由基产生, 也解释了为什么单独臭氧不具备氧化草酸的能力。在催化臭氧氧化过程中, 检测到峰强比为 1:2:2:1 的图谱, 可以确定在催化臭氧氧化草酸的过程中, 存在 $\cdot\text{OH}$ ^[15]。这也解释了本催化体系对草酸的去除效率高于单独臭氧氧化体系。

可以推测在铁基催化剂催化臭氧氧化过程中,

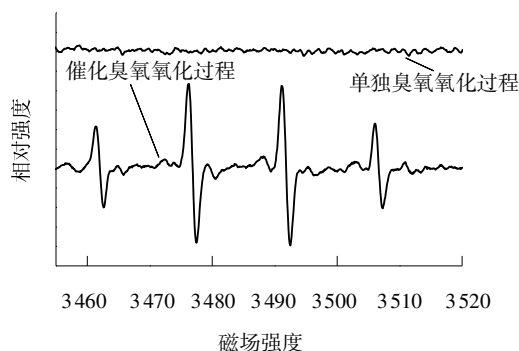
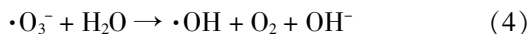
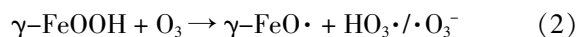


图 10 氧化过程中自由基测定

Fig. 10 Determination of free radicals during oxidation process

主要由 $\gamma\text{-FeOOH}$ 催化臭氧, 进而形成 $\cdot\text{OH}$ 氧化草酸, 反应过程如式(2)~式(4)所示。



3 结论

(1) H_2O_2 改性铁刨花制备的铁基催化剂, 其表面主要成分是 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 是铁基催化剂的有效催化成分。

(2) 溶液中铁离子对催化过程没有明显的贡献, 铁基催化剂溶出的铁离子产生的沉淀物最后形成具有催化效果的 $\gamma\text{-FeOOH}$, 在工程应用中应注意其回收以及纯化。

(3) $\gamma\text{-FeOOH}$ 催化臭氧产生的 $\cdot\text{OH}$ 在氧化降解草酸过程中起到了主要作用。

参考文献:

- [1] 杨桂花, 张凯, 陈洪国, 等. 纸浆臭氧漂白技术的研究进展与应用[J]. 中国造纸, 2019, 38(12): 58-64.
- [2] 张静. 臭氧消毒在泳池水处理中的应用探究[J]. 建材与装饰, 2019, 22(33): 210-211.
- [3] 娄红春, 耿翠玉, 姜勇, 等. 臭氧氧化深度处理煤基合成油废水[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(5): 22-26.
- [4] B HME A. Ozone technology of german industrial enterprises[J]. Ozone Sci Eng, 1999, 21(2): 163-176.

- [5] BELAL B S Y, LI Z X, WANG H J, *et al.* Electro-peroxone treatment of orange II dye wastewater[J]. Water Res, 2013, 47(16): 6234-6243.
- [6] BELTRAN F J, RIVAS F J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water[J]. Water Res, 2005, 39(15): 3553-3564.
- [7] LI X, CHEN W, MA L, *et al.* Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst[J]. Chemosphere, 2018, 195: 336-343.
- [8] HOIGNE J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- II: Dissociating organic compounds[J]. Water Res, 1983, 17(2): 185-194.
- [9] WEI C, ZHANG F, HU Y, *et al.* Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application[J]. Rev Chem Eng, 2017, 33(1): 49-89.
- [10] PINES D S, RECKHOW D A. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(6): 4046-4051.
- [11] WANG J, BAI Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater[J]. Chem Eng J, 2017, 312: 79-98.
- [12] 郭忠捷. MnO_2 晶型对催化臭氧氧化甲苯的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [13] HOWARD D, GRIMES K K P, WENDY F, *et al.* Ozone degrades into hydroxyl radical under physiological conditions[J]. Plant Physiol, 1983, 72(4): 1016-1020.
- [14] BUXTON G V G C L, HELMAN W P, ROSS. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17(2): 513-886.
- [15] SMIRNOV M A. Surface-mediated production of hydroxyl radicals as a mechanism of iron oxide nanoparticle biotoxicity[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(7): 35-41.

作者简介: 王赫(1995-), 男, 河南南阳人, 硕士在读, 研究方向为高级氧化, (电子信箱)15238190338@163.com; 责任作者: 马鲁铭(1959-), 男, 上海人, 教授, 硕士生、博士生导师, 博士, 研究方向为废水处理新型高级氧化工艺及催化剂、催化还原技术强化生物处理方法、大型水处理构筑物运行工况, (电话)021-65975303(电子信箱)mlm_107@163.com。

收稿日期: 2020-01-17 (修回稿)

(上接第 49 页)

- [3] 杨武, 郭琳, 陈明. 高浓度乳化液废水破乳的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(3): 27-30.
- [4] 张远宾, 王淦, 李燕来. BOT 对污水处理厂建设的新要求[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(4): 9-11.
- [5] 连庆堂. 引入第三方治理模式加强危险废物规范化管理[J]. 环

境与可持续发展, 2017, 42(1): 75-76.

作者简介: 喻绍松(1979-), 男, 辽宁辽阳人, 工程师, 大专, 主要从事环境工程方面的工作, (电子信箱)lnzwpaper@163.com。

收稿日期: 2019-09-03 (修回稿)