

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.13.004

非均相催化剂催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 性能评价体系构建

沈方方^{1,2}, 刘永泽^{1,2}, 马 军³, 江 进⁴, 邹金儒^{1,2}, 耿男男^{1,2},
封 莉^{1,2}, 张立秋^{1,2}

(1. 北京林业大学 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 北京林业大学环境科学与工程学院 污染水体源控制与生态修复技术北京市高等学校工程研究中心, 北京 100083; 3. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 4. 广东工业大学 环境生态工程研究院, 广东 广州 510006)

摘 要: 非均相臭氧催化氧化技术在污(废)水深度处理中应用普遍,它利用非均相催化剂催化臭氧(O_3)分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而强化对臭氧难降解有机物的氧化去除。然而目前催化剂种类繁多,且催化效果参差不齐,亟需建立一种横向比较其催化性能的评价体系,为工程中催化剂的筛选与优化应用提供依据。基于催化臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的链反应机制,构建了非均相催化剂催化 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$ 性能($\cdot\text{OH}$ 产率和产速)评价体系并进行了验证,随后对两类6种催化剂(包括碳材料类,即碳纳米管MWCNTs和N原子掺杂碳纳米管N-CNTs;金属氧化物类,即 $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CuMn_2O_4)诱发 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的效能进行评价。结果表明,在 O_3 投量约为3.8 mg/L的条件下,N-CNTs(0.01~0.06 g/L)的 $\cdot\text{OH}$ 产速快[2.52~8.61 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$],但产率低(50.20%~59.66%); $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.05~0.4 g/L)的 $\cdot\text{OH}$ 产率较高(72.51%~89.50%),但产速相比较慢[0.66~3.68 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$];而 CuMn_2O_4 (0.05~0.3 g/L)兼具 $\cdot\text{OH}$ 产率高(76.61%~89.46%)、产速快[1.10~5.87 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$]且 $\cdot\text{OH}$ 产速提高快[0.014 6 $\mu\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{mg})$]的特点,性能最佳。该评价方法的建立有助于筛选非均相催化剂,为臭氧催化氧化工艺的实际应用提供技术指导。

关键词: 非均相催化剂; 臭氧催化氧化; 链反应机制; $\cdot\text{OH}$ 产率; $\cdot\text{OH}$ 产速

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)13-0025-07

Development and Application of Evaluation Method for Hydroxyl Radical Formation during Heterogeneous Catalytic Ozonation

SHEN Fang-fang^{1,2}, LIU Yong-ze^{1,2}, MA Jun³, JIANG Jin⁴, ZOU Jin-ru^{1,2},
GENG Nan-nan^{1,2}, FENG Li^{1,2}, ZHANG Li-qiu^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Engineering Research Center for Water Pollution Source Control & Eco-remediation, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4. Institute of Environmental and Ecological Engineering, Guangdong

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070014)

通信作者: 刘永泽 E-mail: liuyongze@bjfu.edu.cn

University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Heterogeneous catalytic ozonation technology is widely used in the advanced treatment of wastewater. Heterogeneous catalysts can induce ozone (O_3) decomposition into hydroxyl radical ($\cdot OH$), thus enhancing the oxidation of ozone-resistant organic matters. Nowadays, there are many kinds of catalysts and their catalytic performance are uneven in practical applications. Thus, it is urgent to establish an evaluation method to comparatively evaluate their catalytic performance, so as to provide a basis for the selection and optimization of catalysts in engineering application. In this study, based on the chain reaction of $\cdot OH$ formation during catalytic ozonation, an evaluation method (taking both $\cdot OH$ formation rate and $\cdot OH$ yield into account) was developed and verified. Subsequently, catalytic performance of two classes of six catalysts were evaluated, including carbon materials such as carbon nanotubes (CNTs) and N-doped carbon nanotubes (N-CNTs), and metal oxides, such as Fe-Mn- Al_2O_3 , $FeO_x-Al_2O_3$, $NiO_x-Al_2O_3$ and $CuMn_2O_4$. The results showed that, at about 3.8 mg/L O_3 dose, N-CNTs (0.01–0.06 g/L) induced fast $\cdot OH$ formation [i.e., 2.52–8.61 $\mu mol/(L \cdot min)$] while the $\cdot OH$ yield was low (i.e., 50.20%–59.66%). Fe-Mn- Al_2O_3 , $FeO_x-Al_2O_3$ and $NiO_x-Al_2O_3$ (0.05–0.4 g/L) had higher $\cdot OH$ yield (i.e., 72.51%–89.50%), but with relatively slow $\cdot OH$ formation rate [i.e., 0.66–3.68 $\mu mol/(L \cdot min)$]. $CuMn_2O_4$ had the best performance with highest $\cdot OH$ yield (i.e., 76.61%–89.46%), and fast $\cdot OH$ formation rate [i.e., 1.10–5.87 $\mu mol/(L \cdot min)$] and $\cdot OH$ formation rate increased rapidly along with the catalyst dosage [i.e., 0.014–6 $\mu mol/(min \cdot mg)$]. The developed method and the results in this study are helpful for heterogeneous catalysts selection and can provide technical guidance for the practical application of catalytic ozonation process.

Key words: heterogeneous catalysts; catalytic ozonation; chain reaction; hydroxyl radical yield; hydroxyl radical formation rate

臭氧催化氧化工艺在城市污水和工业废水深度处理中应用普遍^[1]。为了强化臭氧难降解有机物的去除,不同类型催化剂被开发以促进臭氧(O_3)分解产生羟基自由基($\cdot OH$),其中非均相催化剂具有活性高、易分离等特点,具有广阔的应用前景。目前,市场上臭氧催化剂种类繁多,主要包括金属氧化物类如铁、锰、铝、镁、锌、钴等过渡金属氧化物/氢氧化物和磁性 $CuFe_2O_4$ 等双金属或多金属氧化物,碳纳米管、石墨烯等非金属碳基材料,以及金属负载型催化剂如负载 Fe/Mn 的铝基材料等^[2-3]。

目前各催化剂催化效果参差不齐,如何在众多催化剂中选取性能优越、效果稳定的催化剂是工程应用时的紧迫需求。然而之前的研究和应用均以催化剂的表观除污效果来表征其催化性能,尚未有非均相催化剂催化性能的横向评价方法。催化剂在催化臭氧分解产生 $\cdot OH$ 、 1O_2 或 $O_2^{\cdot -}$ 等活性物种的过程中,催化机制复杂,可能是自由基氧化、表面羟基氧化或非自由基氧化,且影响因素众多,需要考

虑材料的比表面积、表面活性位点等特性,但是在臭氧催化氧化工艺的实际应用中,对于其除污效能,尤其是对于臭氧难降解微污染物的去除效能, $\cdot OH$ 产率和产速是关键影响因素,建立一种针对 $\cdot OH$ 产生性能的评价方法,评价催化剂表观呈现的催化 O_3 产生 $\cdot OH$ 的产率和产速,横向比较各催化剂诱导 O_3 分解产生 $\cdot OH$ 的性能,实操性强,具备一定的理论指导意义。值得注意的是,在实际污(废)水背景下, O_3 分解产生 $\cdot OH$ 遵循复杂的链反应过程,包括链引发和链促进过程^[4],其中非均相催化剂起到链引发作用^[5],在建立评价体系时应包含此链反应过程以反映催化剂在实际应用时的表现。

因此,本研究将模拟 O_3 分解产生 $\cdot OH$ 的链反应过程,构建非均相催化臭氧氧化工艺中 $\cdot OH$ 产率及产速评价体系并进行验证,随后选取典型的两类催化剂(包括 4 种金属氧化物催化剂和 2 种碳基催化剂)进行了系统横向评价,以期筛选出性能优越的非均相催化剂,同时提供一种可参考的非均相催化

剂催化性能评价方法,为臭氧催化氧化工艺的实际应用提供技术指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料及试剂

乙腈(Acetonitrile)、乙酸(CH_3COOH)和甲醇(MeOH)为色谱纯,由赛默飞世尔科技公司生产。叔丁醇(tBuOH)、甲醛(HCHO)、靛蓝二磺酸钠、对氯苯甲酸(p -CBA)、过氧化氢(H_2O_2)、磷酸(H_3PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、乙酰丙酮和乙酸铵等为分析纯(AR),购置于国药集团。所有溶液均用Milli-Q水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。

饱和 O_3 水采用臭氧发生器产生 O_3/O_2 混合气体连续鼓入冷却纯水($4\text{ }^\circ\text{C}$)制备,其浓度用260 nm波长紫外吸光度测定^[6],随用随测。

1.2 典型非均相催化剂

实验所用6种催化剂包括非均相碳基催化剂多壁碳纳米管(MWCNTs)、氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)和金属基催化剂 $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、尖晶石(CuMn_2O_4)。其中,多壁碳纳米管($>98\%$)购于上海化学科技有限公司,外径为10~20 nm,内径为5~10 nm,长度为10~30 μm ;N-CNTs由MWCNTs在氮气氛围下经等离子刻蚀获得^[7]; $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 购置于某环保公司,经研磨过140目筛至统一粒径($<104\text{ }\mu\text{m}$); CuMn_2O_4 由实验室制得,其制备方法详见文献^[8],粒径为 $(74.32\pm5.93)\text{ nm}$ 。

1.3 催化臭氧氧化性能评价过程

臭氧分解动力学实验利用序批式臭氧反应装置(见图1)进行^[9],首先将500 mL考察水体加入臭氧反应器,从上部进样口加入一定体积的饱和 O_3 水后开始计时,通过磁力搅拌迅速混合10 s左右使得饱和 O_3 水快速混匀后缓慢搅拌以降低 O_3 挥发,在一定的时间间隔内取样,并测定剩余 O_3 浓度。

催化臭氧氧化过程中·OH产率的测定是在完全密封反应器中进行,首先配制不同实验条件下的反应体系至反应器中,随后加入 $2\text{ }\mu\text{mol/L}$ p -CBA作为·OH指示剂,加入饱和 O_3 水后迅速搅拌10 s,并密封减少 O_3 挥发,随后缓慢搅拌并置于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中恒温反应。对于不同 O_3 投量,根据饱和 O_3 水浓度计算饱和 O_3 水的投量,投加饱和 O_3 水之前在反应器内补充相应体积Milli-Q水使得最终反应液体积为100

mL。待 O_3 完全分解后($>4\text{ h}$),取样测定 p -CBA的浓度(竞争动力学方法)。作为控制实验,体系内不加饱和 O_3 水,采用相同体积的Milli-Q水代替,其他实验条件与催化臭氧氧化反应过程保持一致。

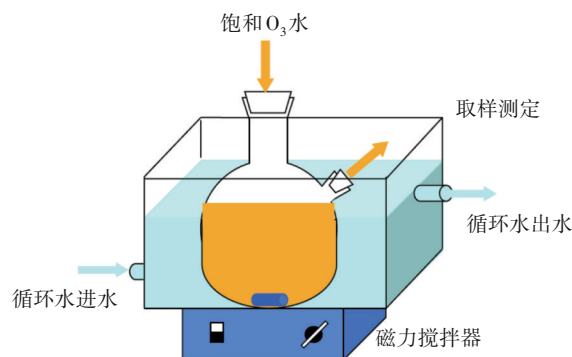


图1 序批式臭氧反应装置

Fig.1 Sequential batch ozone reaction unit

所有实验水体在整个反应过程中均进行磁力搅拌,并以水浴恒温至 $(20\pm1)\text{ }^\circ\text{C}$,采用 2 mmol/L 磷酸盐缓冲液维持反应体系pH为7.2。

1.4 分析方法

反应过程中溶液剩余 O_3 浓度用靛蓝法测定^[10],该方法的检测范围为 $5\text{ }\mu\text{g/L} \sim 30\text{ mg/L}$ 。·OH指示剂 p -CBA浓度用安捷伦1260高效液相色谱(HPLC)测定,测试条件如下:ZORBAX SB-C18C色谱柱($4.6\text{ cm}\times75\text{ mm}\times3.5\text{ }\mu\text{m}$);紫外检测波长为234 nm;流动相为甲醇:乙腈:醋酸溶液(0.1%)= $25:20:55$,流速为 1.0 mL/min ;柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$; p -CBA的保留时间为 9.12 min 。

2 结果与讨论

2.1 ·OH产率及产速评价体系的构建及验证

2.1.1 体系的建立

在实际污(废)水处理过程中,由于溶解性有机物(DOM)的存在, O_3 分解产生·OH为复杂链反应过程,包括链引发、链增长和链终止反应^[4,6],见图2。其中,若引入催化剂或 H_2O_2 ,将加快 O_3 分解产生·OH,其作用体现在两个方面:一是作为链引发剂诱导 O_3 分解产生·OH;二是由链引发产生的·OH诱发链增长反应,强化 O_3 通过链增长反应分解产生·OH^[9,11]。

为模拟实际污(废)水背景下的 O_3 分解过程,在纯水中分别引入叔丁醇(tBuOH)和甲醇(MeOH)来模拟DOM中链增长反应的抑制组分和促进组分。

tBuOH 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率 $k_{\cdot\text{OH}, \text{tBuOH}} = 6.0 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 不产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 为典型的链增长反应抑制剂^[4]; MeOH 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 $k_{\cdot\text{OH}, \text{MeOH}} = 9.7 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 产生大量 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 为典型的链增长反应促进剂^[4]。由此, 构建催化臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 性能评价实验体系: ①控制总捕获速率 ($\sum k_i [S_i]$, k_i 是 $\cdot\text{OH}$ 与水体背景成分 S_i 反应的二级反应速率常数) 与污水厂二级出水中 DOM 捕获速率相当 (约为 $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [9, 12]), 即 $\sum k_i [S_i] = k_{\cdot\text{OH}, \text{MeOH}} [\text{MeOH}] + k_{\cdot\text{OH}, \text{tBuOH}} [\text{tBuOH}] = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; ②依据实际污水厂二级出水链增长反应促进系数 $X = k_{\cdot\text{OH}, \text{MeOH}} [\text{MeOH}] / k_{\cdot\text{OH}, \text{tBuOH}} [\text{tBuOH}] = 5$ [9], 确定体系中 $[\text{tBuOH}] = 56 \mu\text{mol/L}$, $[\text{MeOH}] = 170 \mu\text{mol/L}$ 。

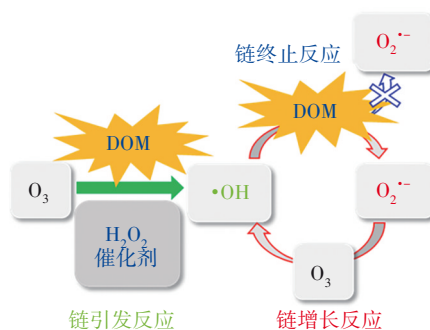


图2 H_2O_2 或催化剂诱导 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的链反应过程示意

Fig.2 Schematic diagram of $\cdot\text{OH}$ formation induced by H_2O_2 or catalysts via chain reactions

① $\cdot\text{OH}$ 产率评价方法

$\cdot\text{OH}$ 产率 (Φ) 为 $\Delta[\cdot\text{OH}]/\Delta[\text{O}_3]$, 其中 $\Delta[\cdot\text{OH}]$ 和 $\Delta[\text{O}_3]$ 分别为单位时间内 $\cdot\text{OH}$ 的产生量和 O_3 的消耗量, 单位为 mol/L , 而反应过程中体系容积保持不变, 故采用浓度的变化值来表示 $\cdot\text{OH}$ 的产生量与 O_3 的消耗量。在该实验体系下, $\cdot\text{OH}$ 产量可通过竞争动力学方法获得^[9, 13]: 体系中引入微量的 $\cdot\text{OH}$ 指示剂 ($2 \text{ mol/L } p\text{-CBA}$), 通过测定 $p\text{-CBA}$ 的降解速率来计算 $\cdot\text{OH}$ 暴露值即 $\int [\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} dt = \ln([p\text{-CBA}]_0/[p\text{-CBA}]_t)/k_p$, 其中 k_p 为 $p\text{-CBA}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的二级反应速率常数 $k_{\cdot\text{OH}, p\text{-CBA}} = 5.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ (20°C)。 $\cdot\text{OH}$ 的产量 $\Delta[\cdot\text{OH}] = \int [\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} dt \times \sum k_i [S_i]$, 其中 $\sum k_i [S_i]$ 为体系背景成分对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获能力, 如上所述, 本研究建立评价体系的总捕获速率为 $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

② $\cdot\text{OH}$ 产速评价方法

在模拟的实验体系中, O_3 分解速率遵循一级动力学反应, 即 $\ln([\text{O}_3]_t/[\text{O}_3]_0) = -k_{\text{obs}} t$, 其中 $[\text{O}_3]_0$ 和 $[\text{O}_3]_t$ 分别为初始时刻和 t 时刻的 O_3 浓度 ($\mu\text{mol/L}$),

k_{obs} 为臭氧分解一级速率常数 (s^{-1} 或 min^{-1})。正因如此, 单位时间内 O_3 分解的浓度差 (即分解的量) 随时间增加而降低, 此过程中 $\cdot\text{OH}$ 产速逐渐降低, 而非定值。为方便比较各催化剂诱导 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率, 使用 O_3 接近完全分解时间内 ($T > 5t_{1/2}$, $t_{1/2}$ 为 O_3 分解半衰期, T 为 $\cdot\text{OH}$ 产生的持续时间) 的平均产速 $k_{s, \cdot\text{OH}}$ 为评价价值, 其可描述为 $k_{s, \cdot\text{OH}} = d[\cdot\text{OH}]/dt = \Phi d[\text{O}_3]/dt = \Phi \Delta[\text{O}_3]/T = \Phi \times [\text{O}_3]_0 (1 - 0.5^5) / [\ln(0.5^5)/k_{\text{obs}}] = 0.28 \Phi k_{\text{obs}} [\text{O}_3]_0$, 单位为 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 或 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。由此可见, $\cdot\text{OH}$ 产速的概念涵盖了催化剂诱导 O_3 分解速率常数 k_{obs} 和 $\cdot\text{OH}$ 产率两方面因素, 可综合评价催化剂性能。

由此, 结合 O_3 分解过程中 $\cdot\text{OH}$ 的产率和产速来综合评价非均相催化剂催化 O_3 氧化过程中的 $\cdot\text{OH}$ 产生效能。

2.1.2 体系的验证

利用 H_2O_2 作链引发剂, 其在评价体系中的 $\cdot\text{OH}$ 产率理论上已知, 由此可对该评价体系进行验证。在 $20 \mu\text{mol/L } \text{H}_2\text{O}_2$ 存在下, 结合链引发反应 (即 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$) 和链增长反应的产率及贡献^[9, 14], 得到理论 $\cdot\text{OH}$ 产率为 85.7%, 而实测产率为 84.2%, 两者接近。在 $\cdot\text{OH}$ 产速方面, 当臭氧投加量约为 $110 \mu\text{mol/L}$ 时, 理论产速为 $0.4452 \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 实测值为 $0.4284 \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 误差 $< 4.0\%$ 。可见, 该评价体系对于 $\cdot\text{OH}$ 产率和产速的测定具有准确性。

2.2 催化剂类型及投量对 $\cdot\text{OH}$ 产率的影响

2.2.1 催化剂类型对 $\cdot\text{OH}$ 产率的影响

利用竞争动力学方法测定 6 种催化剂催化 O_3 分解的 $\cdot\text{OH}$ 产率, 结果表明, 投量为 0.2 g/L 时 $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 CuMn_2O_4 的 $\cdot\text{OH}$ 产率分别为 89.03%、87.74%、76.33% 和 83.02%, 高于单独臭氧氧化的 59.85%; 而投加 0.04 g/L 的 MWCNTs 和 N-CNTs 的 $\cdot\text{OH}$ 产率较低, 分别为 45.14% 和 50.18%。

本研究建立的评价方法体系以探针 $p\text{-CBA}$ 的降解来定量 $\cdot\text{OH}$ 产率, 而在非均相催化氧化体系中, 首先要排除非均相催化剂对 $p\text{-CBA}$ 吸附的影响。结果表明, $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CuMn_2O_4 、 MWCNTs 和 N-CNTs 对 $2 \mu\text{mol/L } p\text{-CBA}$ 吸附量分别为 0.068、0.059、0.041、0.056、0.08 和 $0.2 \mu\text{mol/L}$, 吸附量均小于 10%, 说明催化剂对 $p\text{-CBA}$ 的吸附很弱, 可以忽略, 不影响竞争动力

学方法对该体系·OH产率的评价。

2.2.2 催化剂投量对·OH产率的影响

不同投量下各催化剂催化 O_3 分解的·OH产率见图3。对于Fe-Mn- Al_2O_3 、 $FeO_x-Al_2O_3$ 、 $NiO_x-Al_2O_3$ 和 $CuMn_2O_4$ 这4种催化剂,随其投量的增加,·OH产率变化不大,分别为85.40%~89.03%、77.42%~89.50%、72.51%~85.48%和76.61%~89.46%,但相比于单独臭氧氧化的65.25%,均表现出一定程度的提高;10~60 mg/L的MWCNTs和N-CNTs的·OH产率变化不大,分别为46.18%~56.28%和50.20%~59.66%,但比单独臭氧氧化体系的产率低,说明两种碳材料催化臭氧氧化的·OH产率不增反降。综上所述,提高催化剂投量对提高·OH产率作用不大,但可加快臭氧分解,提高·OH产速。

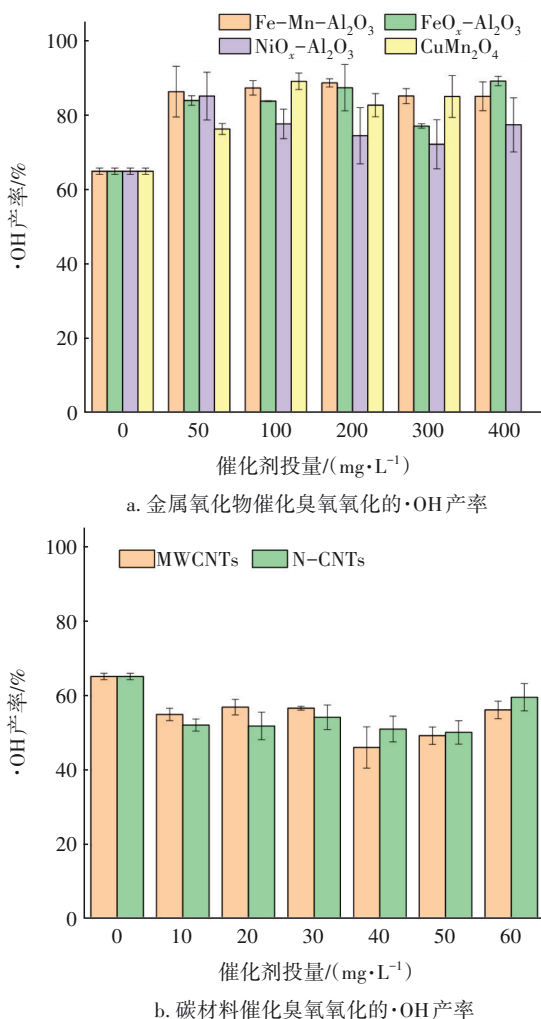


图3 不同投量非均相催化剂催化臭氧氧化的·OH产率

Fig.3 ·OH yield of ozonation catalyzed by heterogeneous catalyst at different dosages

2.3 不同催化剂催化臭氧分解的·OH产速

结合前文体系建立的·OH产速 $=0.28\Phi k_{obs}[O_3]_0$,首先得到各催化剂在不同投量下的臭氧分解速率 k_{obs} ,由此计算得到各催化剂的·OH产速,结果如图4所示。可以看出,6种非均相催化臭氧氧化体系的·OH产速均高于单独臭氧氧化体系的·OH产速[约为 $0.57 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$]。在投量为300 mg/L时, $CuMn_2O_4$ 催化臭氧氧化体系的·OH产速最快,为 $5.87 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$;而60 mg/L的N-CNTs也展示出优越的催化性能,产速达到 $8.61 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 。

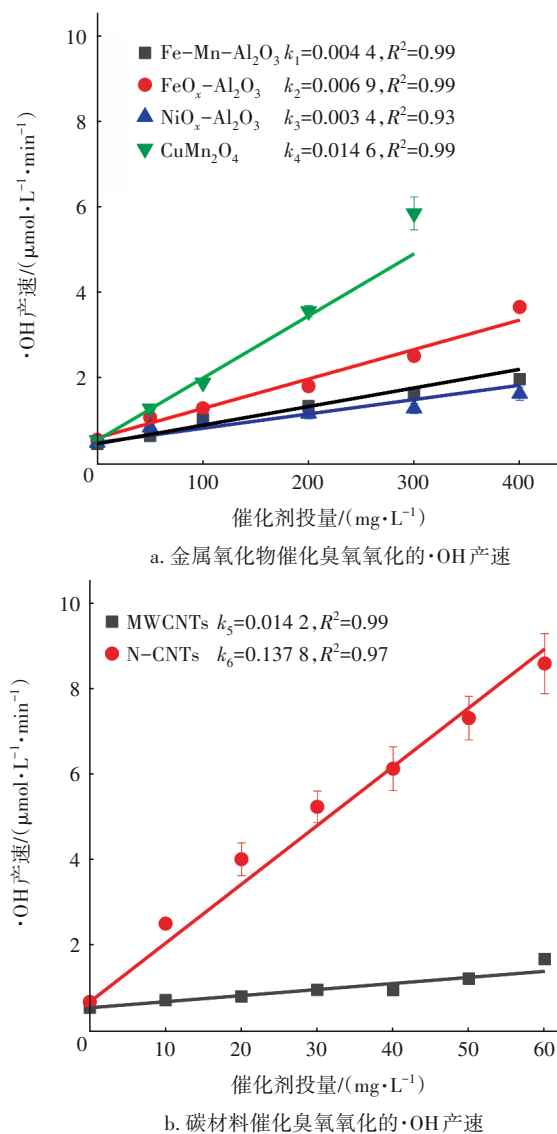


图4 不同投量下各催化剂催化臭氧氧化的·OH产速

Fig.4 ·OH formation rate of ozonation catalyzed by different catalysts with different dosages

随着催化剂投量的增加,·OH产速有着不同程度的提高,对·OH产速和催化剂投量进行线性拟

合,其斜率 k 表示 $\cdot\text{OH}$ 产速随催化剂投量增加的提高程度。结果显示 $\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CuMn_2O_4 、 MWCNTs 和 N-CNTs 催化臭氧氧化体系的 k 值分别为0.004 4、0.006 9、0.003 4、0.014 6、0.014 2和0.137 8 $\mu\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{mg})$,即 $\cdot\text{OH}$ 产速提高程度排序为: $\text{N-CNTs}>\text{CuMn}_2\text{O}_4>\text{MWCNTs}>\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3>\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3>\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2.4 不同催化剂催化臭氧氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 效能对比

不同投量下各催化剂催化臭氧氧化的 $\cdot\text{OH}$ 产

率和产速统计如表1所示。其中 N-CNTs (0.01~0.06 g/L)的 $\cdot\text{OH}$ 产速快,提高程度大,但其产率较低,仅为50.20%~59.66%,低于单独臭氧氧化(65.25%),说明碳材料类对臭氧分解的促进很明显,即 $\cdot\text{OH}$ 产速很快,但产率相比较低,原因可能是催化臭氧分解产生了其他活性物种,而非自由基。此外,相比于 MWCNTs , N-CNTs 明显提高了臭氧分解速率,可能跟N掺杂后碳材料表面的缺陷与活性官能团增加有关^[15]。

表1 非均相催化剂催化臭氧氧化的 $\cdot\text{OH}$ 产率和产速评价统计

Tab.1 Statistical table for evaluation of the $\cdot\text{OH}$ yield and formation rate of ozonation by different heterogeneous catalysts

体系	$\Phi/\%$	T/min	$k_{s,\text{OH}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$k_{s,\text{OH}}$ 提高程度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1})$
O_3	65.25±1.50	89	0.57	—
$\text{Fe-Mn-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ (0.05~0.4 g/L)	85.40~89.03	79~29	0.66~1.98	0.004 4
$\text{FeO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ (0.05~0.4 g/L)	77.42~89.50	60~19	1.09~3.68	0.006 9
$\text{NiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ (0.05~0.4 g/L)	72.51~85.48	77~37	0.86~1.65	0.003 4
$\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{O}_3$ (0.05~0.3 g/L)	76.61~89.46	54~11	1.10~5.87	0.014 6
MWCNTs/O_3 (0.01~0.06 g/L)	46.18~56.28	65~26	0.73~1.70	0.014 2
$\text{N-CNTs}/\text{O}_3$ (0.01~0.06 g/L)	50.20~59.66	15~4	2.52~8.61	0.137 8

注: 评价体系实验条件: $[p\text{-CBA}]=2\times 10^{-6}$ mol/L, $[\text{O}_3]=(7.8\sim 8.1)\times 10^{-5}$ mol/L,pH=7.2,温度为 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$, $\cdot\text{OH}$ 产生持续时间 $T=\ln([\text{O}_3]/[\text{O}_3]_0)/k_{\text{obs}}=3.466/k_{\text{obs}}$ 。

金属氧化物类催化剂普遍遵循自由基机制,多金属氧化物中催化臭氧分解的活性高,一方面可能是由于不同金属的氧化还原循环之间存在着协同作用,另一方面可能是通过氧化物表面羟基络合 O_3 加快其分解产生 $\cdot\text{OH}$ 。如表1所示,在众多金属基催化剂中, CuMn_2O_4 (0.05~0.3 g/L)的 $\cdot\text{OH}$ 产率高、产速快且 $\cdot\text{OH}$ 产速提高程度大,性能最佳,这也与大多文献报道的 CuMn_2O_4 具有优越的催化除污效能结果一致^[16-17]。

此外,考虑催化剂长期的稳定性,进行了循环重复性实验,其中金属催化剂投量为0.2 g/L,碳材料类投量为0.04 g/L。结果表明,6种催化剂经过循环2次的重复性实验,除碳材料 N-CNTs 的 $\cdot\text{OH}$ 产速显著下降外[由6 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 左右降至约4 $\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$],其他催化剂的 $\cdot\text{OH}$ 产率和产速变化不大,说明稳定性较好。

3 结论

① 基于链反应机制建立了一种横向比较催化剂催化 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$ 效能的评价体系,包括 $\cdot\text{OH}$ 产率和产速的评价,利用已知的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 体系理论产率

和产速与实测值进行了对比验证,两者吻合较好,证实了该评价体系对于 $\cdot\text{OH}$ 产率和产速的测定具有准确性。

② 利用评价体系对两类6种催化剂诱发 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的效能进行了评价分析,除 N-CNTs 外,其他各催化剂的稳定性均很好,但在 $\cdot\text{OH}$ 产率及产速方面存在差异。其中, CuMn_2O_4 的 $\cdot\text{OH}$ 产率高、产速快且 $\cdot\text{OH}$ 产速提高程度大,性能最佳。

③ 该评价体系方法可在静态条件下横向评价催化剂诱导 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 性能,实操性强,具备一定的理论指导意义。值得注意的是,臭氧氧化工艺在工程中为臭氧连续投加模式,未来可基于该静态方法开发更精准的动态评价方法或模型,以便更好地指导臭氧催化氧化工艺的实际工程应用。

参考文献:

- [1] 张方方,刘骁智,张波. $\text{A}^2\text{O}+\text{MBR}+\text{臭氧催化氧化}$ 用于化工园区污水厂升级改造[J]. 中国给水排水,2022,38(20):61-64.
ZHANG Fangfang, LIU Xiaozhi, ZHANG Bo. Application of $\text{A}^2\text{O}/\text{MBR}/\text{catalytic ozonation}$ in

- upgrading and reconstruction of wastewater treatment plant in chemical industrial park [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(20): 61–64 (in Chinese).
- [2] WANG J, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [3] 刘艳芳, 张智理, 姜国平, 等. 非均相催化臭氧氧化水中难降解有机物效率与机理研究进展 [J]. *煤炭与化工*, 2016, 39(9): 29–34.
- LIU Yanfang, ZHANG Zhili, JIANG Guoping, *et al.* Study progress of the efficiency and mechanism of the heterogeneous catalytic ozonation of refractory organic pollutants in water [J]. *Coal and Chemical Industry*, 2016, 39(9): 29–34 (in Chinese).
- [4] STAEHELIN J, HOIGNE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. *Environment Science Technology*, 1985, 19(12): 1206–1213.
- [5] JANS U, HOIGNE J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1998, 20(1): 67–90.
- [6] CLEMENS V S, URS V G. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment* [M]. London: IWA Publishing, 2012.
- [7] LIU S, YIN S, ZHANG Z, *et al.* Regulation of defects and nitrogen species on carbon nanotube by plasma-etching for peroxymonosulfate activation: inducing non-radical/radical oxidation of organic contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129905.
- [8] 程洁. 锰基催化剂臭氧催化氧化降解水中PPCPs的效能研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- CHENG Jie. Degradation of PPCPs in Solution by Catalytic Ozonation in the Presence of Manganese Based Catalysts [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020 (in Chinese).
- [9] 刘永泽. 高级氧化过程中OH·和SO₄^{·-}定量分析及溴代副产物生成规律研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- LIU Yongze. Research on OH· and SO₄^{·-} Quantitative Determination and Brominated Byproducts Formation in Advanced Oxidation Processes [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [10] BADER H, HOIGNE J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449–456.
- [11] LIU Y, JIANG J, MA J, *et al.* Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes [J]. *Water Research*, 2015, 68: 750–758.
- [12] ROSARIO-ORTIZ F L, MEZYK S P, WERT E C, *et al.* Effect of ozone oxidation on the molecular and kinetic properties of effluent organic matter [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2008, 11(3): 529–535.
- [13] ELOVITZ M S, VON GUNTEN U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{at} concept [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1999, 21(3): 239–260.
- [14] SEIN M M, GOLLOCH A, SCHMIDT T C, *et al.* No marked kinetic isotope effect in the peroxone (H₂O₂/D₂O₂+O₃) reaction: mechanistic consequences [J]. *Chemphyschem*, 2007, 8(14): 2065–2067.
- [15] SANCHEZ-POLO M, SALHI E, RIVERA-UTRILLA J, *et al.* Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2006, 28(4): 237–245.
- [16] FENG Y, WU D L, DENG Y, *et al.* Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFeO₂ rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3119–3127.
- [17] QI F, CHU W, XU B. Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe₂O₄ and its precursor: surface properties, intermediates and reaction mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 28–36.

作者简介: 沈方方(1997–), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 研究方向为非均相催化臭氧氧化污水深度处理技术。

E-mail: shen_fangfang@163.com

收稿日期: 2022-11-16

修回日期: 2023-01-10

(编辑: 李德强)