

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化去除水中有机物的研发进展

王丽波<sup>1</sup>, 孙志忠<sup>2</sup>( <sup>1</sup>东北农业大学理学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; <sup>2</sup>黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 综述了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 应用于非均相催化臭氧氧化体系的研究进展, 对比了催化体系和单独臭氧体系对水中有机物的去除效果, 从催化剂对有机物的吸附、溶液的 pH 值影响、溶液中存在的无机离子和臭氧的分解机理方面, 探讨了影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化体系催化效果的主要因素, 分析了目前研究中存在的问题, 展望了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在水处理方面的应用前景。

**关键词:** 臭氧; 催化臭氧氧化; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 水处理

中图分类号: X 703      文献标识码: A      文章编号: 1000 - 6613 (2007) 04 - 0460 - 07

### Research progress of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in catalytic ozonation for degradation of organic compounds in aqueous solution

WANG Libo<sup>1</sup>, SUN Zhizhong<sup>2</sup>( <sup>1</sup>College of Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, Heilongjiang, China;<sup>2</sup>School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, Heilongjiang, China)

**Abstract:** The research progress of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in heterogeneous catalytic ozonation is reviewed. The degradation of organic compounds by catalytic ozonation and ozone alone is compared, and the important factors of successful catalytic ozonation, in terms of four key aspects, organic compounds adsorption on catalysts, pH value in liquid phase, inorganic ions and ozone decomposition are discussed. Furthermore, the existing problems in the present research are also put forward and the prospects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water treatment are presented.

**Key words:** ozone; catalytic ozonation; alumina; water treatment

随着石油化工、医药、农药、塑料以及印染等工业的发展, 水污染已经成为我国当前面临的严重的环境问题, 特别是饮用水的安全受到威胁。因此, 近年来各种臭氧组合技术得到了人们的关注, 如 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/UV、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV、O<sub>3</sub>/活性炭、O<sub>3</sub>/金属催化剂(金属离子或金属氧化物)等技术, 与单独臭氧氧化体系相比, 组合技术能够提高臭氧的氧化能力, 降低臭氧氧化有机物的反应选择性, 减少氧化过程中副产物的生成, 从而达到有效地净化水质的目的。其中 O<sub>3</sub>/金属氧化物组合技术在常温常压下就能将那些单独臭氧难以降解的有机物氧化, 甚至完全矿化。对金属氧化物<sup>[1-6]</sup>和负载到载体上的金属氧化物<sup>[7-11]</sup>的催化效果的研究很多, 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂和催化剂载体催化臭氧氧化去除水中有机物的研究, 成为近年来关注的焦点。

## 1 催化臭氧氧化体系的去除效果

### 1.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂

Al-Hayek 等<sup>[12]</sup>在相同实验条件下, 研究了 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 O<sub>3</sub>/Fe(III)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三种体系降解水中的对苯酚, 总有机碳(TOC)的去除率分别为 40%、70% 和 90%, 作者认为去除率提高可能是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸附作用和臭氧在氧化有机物的过程中以及在金属表面分解产生自由基。

Cooper 等<sup>[13]</sup>用几种非均相催化臭氧氧化体系降解水中草酸、氯乙醇和氯苯酚。从表 1 结果可知, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能明显提高草酸的去除率, 在反应时间 300 min 条件下, 单独臭氧氧化对草酸的去除率仅为 15%,

收稿日期 2006 - 11 - 09; 修改稿日期 2007 - 01 - 15。

第一作者简介 王丽波(1979—), 女, 硕士, 助教。电话 0451 - 55190732; E-mail wanglibo99166@yahoo.com.cn。联系人 孙志忠, 教授。电话 0451 - 86609001; E-mail sunzz2004@163.com。

而在 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化体系中去除率可提高到 85%。尤其对于氯苯酚, 经 O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系处理后, 去除率可达 100%。

表 1 三种催化体系对有机物的去除率

有机物	时间/min	单独臭氧降解/%	催化臭氧氧化降解/%		
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
草酸	300	15	85	88	87
氯乙醇	300	12	17	45	47
氯苯酚	30	25	84	100	100

Ni 等<sup>[14]</sup>研究了 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系对 2-氯酚的降解效果, 发现在中性 pH 值条件下, 该催化体系比单独臭氧体系明显提高了 TOC 的去除率 (由 21% 提高至 43%), 同时比单独臭氧体系降低了臭氧的消耗量。

Ernst 等<sup>[15]</sup>研究使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化去除水中琥珀酸, 60min 内能够去除约 90% 的溶解有机碳 (DOC), 而在同样条件下单独臭氧只能去除 20%。而对水中天然有机物(NOM), Kasprzyk-Hordern 等<sup>[16]</sup>研究发现 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系比单独臭氧体系可提高其矿化程度, 减少可生物降解有机碳的生成。

周云瑞等<sup>[17]</sup>证实 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以显著提高臭氧氧化水中邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 的去除率, 反应 120 min 后总有机碳 (3.50 mg/L) 的去除率从单独臭氧体系的 23.9% 提高到 55.1%。另外 Hassan 和 Hawkyard<sup>[18]</sup>比较了水合氧化铝、活性炭、氧化铁/硅胶作为催化剂对溶液中染料的脱色作用, 发现在酸性条件下, 水合氧化铝和氧化铁/硅胶的催化效果都比较好。

## 1.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂载体

在非均相催化臭氧氧化体系中, 常用作催化剂载体的有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅胶、活性炭和黏土类多孔材料<sup>[8,10-11,19-20]</sup>以及 CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等金属氧化物<sup>[7,9,21]</sup>。以 CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等作为载体, 虽然与负载的金属组分之间有较强的协同作用, 有利于提高催化剂的活性, 耐酸耐碱性强, 但是作为催化剂载体 CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等金属氧化物并没有足够的比表面积, 必然影响催化效率<sup>[22]</sup>。非均相催化臭氧氧化的反应条件为常温、常压, 酸碱性不强, 一般不会造成催化剂粉化、失效, 因而像 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅胶、活性炭等具有较大的比表面积和多孔结构的材料更适合作为催化剂载体。其中活性炭的比表面积虽然很高, 但与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和硅胶比较, 其力学强度较差; 而硅胶一般在 600~700 °C 下就开始出现明显的烧结现象<sup>[11]</sup>, 不利于金

属氧化物的负载。相比较而言, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积大, 力学强度高, 与活性物质附着力强, 不易脱落, 所以研究者以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体负载金属及其氧化物, 考察它们在臭氧氧化反应中的催化作用。

### 1.2.1 负载 TiO<sub>2</sub>

Volk 等<sup>[23]</sup>比较了富里酸在 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三个体系中的降解效率, 发现三个体系的 DOC 去除率分别为 15%、18% 和 24%; 同时测得 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的可生物降解有机碳浓度最低, 对有机物矿化程度最高。Gracia 等<sup>[24]</sup>发现 TiO<sub>2</sub>/硅胶、TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 TiO<sub>2</sub>/凹凸棒石 3 种催化剂都能显著提高臭氧降解水中的腐殖酸 (HA) 的效果, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经过 500 °C 焙烧后对 TOC 的催化效果最好。而且 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂经过 4 次连续使用, 仍有较高的催化活性, 说明催化剂较稳定<sup>[25]</sup>。同时 Gracia 等<sup>[26]</sup>处理 EBRO 河水过程中发现, 河水经 O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 处理后再氯化产生的三卤甲烷 (THMs) 量较预臭氧氧化或预氯化后再氯化所产生的 THMs 少。Beltran 等<sup>[27-29]</sup>研究表明, TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对臭氧氧化草酸有明显的催化作用, 此外, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对臭氧氧化草酸也具有较好的催化效果。

### 1.2.2 负载 CuO

Pi 等<sup>[30]</sup>在较低的 pH 值条件下发现, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以明显提高臭氧氧化去除草酸、对氯苯酚和硝基苯酚的降解效果<sup>[31]</sup>。朱丽勤等<sup>[32]</sup>采用浸渍法制备了 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并使用其催化臭氧氧化处理染料废水, 取得了显著效果。李鹏程等<sup>[33]</sup>以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 制备了 CuO、MnO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O 负载型催化剂, 催化臭氧氧化处理煤制气厂和焦化厂的含酚氰废水, 结果表明 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和其他 3 种催化剂都能显著提高酚和氰的降解速率和去除率。

### 1.2.3 负载金属催化剂

Karpel 等<sup>[34]</sup>将质量分数为 5%~10% 的铜分别负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和凹凸棒石上, 对水中腐殖酸、水杨酸和缩氨酸进行催化臭氧氧化研究, 发现催化体系可以大幅度地提高 TOC 去除效率。李来胜等<sup>[35]</sup>研究了 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等催化剂对水中消毒副产物氯乙酸的催化臭氧氧化效果, 其中 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性最高, 能够彻底矿化氯乙酸。Beltran 等<sup>[36]</sup>考察了把 Ti、Co、Fe 固定在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上处理水中苯酚的效果, 其中 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对苯酚的矿化效果最好。Qu 等<sup>[8]</sup>将

Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂负载在堇青石蜂窝陶瓷上可以更大程度地矿化去除水中甲草胺, TOC 去除率由单独臭氧的 20% 提高到了 60%。周云瑞等<sup>[37]</sup>在 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化 DMP (6.0 mg/L) 的实验中, 发现 Ce 的掺杂可以显著提高催化剂的催化活性, 在臭氧和氧气混合气体的流速为 300 mL/min 的条件下, 反应 100 min, TOC 的去除率可由 O<sub>3</sub>/Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的 61.3% 提高到 75.1%, 而单独臭氧氧化仅有 14.0%。

## 2 影响催化臭氧氧化效果的因素

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂和催化剂载体的催化臭氧氧化体系均取得了较好的效果, 很多研究还考察了影响催化臭氧氧化效果的因素, 并探讨了催化臭氧氧化过程的反应机理。

### 2.1 催化剂对有机物的吸附去除效果

非均相催化臭氧氧化过程中, 在催化剂表面可能存在有机物(或臭氧)的吸附、臭氧的分解、表面氧化反应、脱附等过程, 所以催化剂的吸附性能一直被认为是影响催化剂活性的一个重要因素, 很多研究考察了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对有机物的吸附去除效果。Legube 等<sup>[38]</sup>研究表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基催化剂催化臭氧氧化对水杨酸的 TOC 的总去除率为 65%, 而吸附去除率高达 45%。由此可见, 催化臭氧氧化过程中可能存在有机物分子(如腐殖质或水杨酸等)在催化剂表面上吸附, 然后发生电子迁移反应而被氧化, 电子转移给还原催化剂, 有机物自由基组分随后从催化剂上脱附, 最后在水溶液中被氧化(O<sub>3</sub> 或 •OH)。Gracia 等<sup>[24]</sup>发现实验中最有效的 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 吸附去除效果也是几种催化剂中最高的。另外, O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系对草酸和 DMP 降解过程中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附作用同样占有很大比重<sup>[15,17]</sup>。Bandara 等<sup>[39]</sup>研究表明, 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 相比, 水溶液中氯酚在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的吸附较弱, 但是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub> 体系同样对 2-氯酚具有显著的降解效果<sup>[13-14]</sup>。Cooper 等<sup>[13]</sup>认为这可能是由于有机物本身的性质影响了氧化过程, 氯酚上带有负电的原子(氯), 能够诱导吸引环上的离域电子, 使其有利于臭氧分子或自由基的攻击, 所以氯酚比较氯乙醇更容易被催化降解。

### 2.2 溶液 pH 值对催化效果的影响

非均相催化臭氧氧化过程中, 溶液中和催化剂表面上都会发生氧化反应, 溶液的 pH 值的变化将直接影响溶液中臭氧的分解<sup>[40-41]</sup>和催化剂的催化性能<sup>[42]</sup>, 所以 pH 值是影响催化体系效果的最重要因素之一。

皮运正等<sup>[43]</sup>发现在低 pH 值条件下, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

有较强的催化臭氧氧化能力, 可将草酸的去除率提高约 15%, 而在中性条件下 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化效果有限。Hassan 和 Hawkyard<sup>[18]</sup>同样发现在酸性条件下, 水合氧化铝和氧化铁/硅胶催化臭氧氧化对溶液中染料的脱色较好, 但是在碱性条件下活性降低, 其主要原因可能是溶液 pH 值的升高阻碍了有机物在催化剂表面的吸附所致。

一方面, 由于金属氧化物在水溶液中会因表面覆盖了羟基而具有两性特征, 其表面的电荷强烈受 pH 值影响<sup>[42]</sup>, 如图 1 所示。根据报道<sup>[44-45]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面零电荷电位是 pH=7~10, 所以在中性和酸性 pH 值条件下, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面电荷为正, 有利于带有负电荷的有机物分子的吸附, 从而促进有机物在催化剂表面的氧化降解。例如 Karpel 等<sup>[34]</sup>发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载催化剂对溶液中含—COOH 的有机物、腐殖酸和水杨酸的吸附明显, 对缩胺酸的吸附则较弱。Volk 等<sup>[23]</sup>也提出, 羧基官能团会在催化剂表面先吸附, 然后被催化剂表面的臭氧氧化。

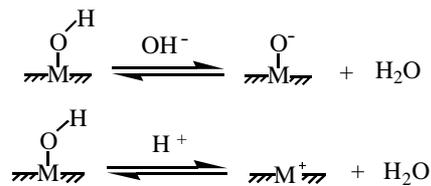


图 1 pH 值对催化剂表面的电荷影响

另一方面, pH 值的升高会提高有机酸类在溶液中的离子化程度, 有机酸的带电特性改变后, 将直接影响其在催化剂表面的吸附。研究表明<sup>[46-47]</sup>, 酸性条件下有机酸在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的吸附性能较强, 而随着 pH 值升高, 吸附下降。而且在碱性条件下, 臭氧在溶液中就会快速分解产生自由基<sup>[40]</sup>, 所以溶液中臭氧的氧化作用已经很强, 催化体系一般不会再有明显提高<sup>[43]</sup>。

### 2.3 溶液中无机离子的影响

非均相催化臭氧氧化涉及了气、液、固三相反应, 臭氧或是生成的羟基自由基与污染物及降解中间产物的反应要经历一系列传质过程, 其中臭氧从气相到液相、有机化合物(臭氧)从液相到固相催化剂表面的外部传质扩散, 都是直接影响氧化反应速率的步骤。水溶液的离子强度会影响 O<sub>3</sub> 从气相向液相的传质, 从而影响 O<sub>3</sub> 在液相中与目标有机物的反应<sup>[48]</sup>。李海燕等<sup>[49]</sup>也证实溶液离子强度的增加, 有利于提高邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的降解速率。另外溶液中的无机离子还可能与催化剂表面活性

点结合,造成催化活性降低,严重影响金属催化剂的催化性能<sup>[42,50]</sup>,所以在研究非均相催化体系过程中,很多研究者也同时考察了溶液中无机离子对催化效果的影响。除原水中可能存在的微量的离子(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等)外,其中对催化氧化效果影响较大的有:加入的缓冲溶液,氧化过程中产生的无机离子以及催化剂溶出的金属离子。

### 2.3.1 缓冲溶液(Na/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和Na/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)的影响

Pi等<sup>[30]</sup>发现磷酸盐缓冲液可以强烈抑制臭氧氧化草酸以及CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的催化作用,Ernst等<sup>[15]</sup>也证实 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧氧化琥珀酸效率在非缓冲溶液中比缓冲溶液的效果更明显。分析其原因,一方面由于磷酸根是臭氧分解产生·OH的捕获剂,所以溶液中存在磷酸盐将降低臭氧对有机物的氧化作用<sup>[51]</sup>;另一方面,磷酸根的存在可能会影响催化剂的活性。Tanada等<sup>[52]</sup>发现在酸性条件下,磷酸根和羟基可以在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的活性点进行离子交换反应,所以磷酸根在催化剂表面的吸附量很大,而碱性条件下吸附量降低,该结果表明磷酸根的存在将影响有机物或臭氧在催化剂表面的吸附,而且酸性条件大于碱性条件对吸附的影响。同时研究还表明,羟基Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对水中阴离子的吸附效率为Cl<sup>-</sup><SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><NO<sub>3</sub><sup>-</sup><CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,说明对催化性能影响最大的是磷酸根,其他阴离子对催化效果同样会产生不同程度的影响。Szczepaniak和Koscielna<sup>[53]</sup>在研究中比较了卤素和其含氧酸根在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的亲水性,发现吸附能力最强的是F<sup>-</sup>,即使在pH值较高的条件下,F<sup>-</sup>离子仍有可能对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化活性产生影响<sup>[16]</sup>。需要指出的是,在以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂和催化剂载体的臭氧氧化研究中,并没有关于不同条件下阴离子对催化剂吸附性能影响的太多报道。

### 2.3.2 氧化过程中产生的无机离子的影响

目前,在催化臭氧氧化研究中,主要考察的目标化合物有小分子有机(氯代)酸类、(氯代)酚类、芳香酸以及腐殖酸等,所以除了水体中存在的原有无机离子,在氧化过程中主要会产生的无机离子有Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等,这些阴离子的产生可导致溶液离子强度的升高、加速O<sub>3</sub>在水中的传质<sup>[48]</sup>。李海燕等<sup>[54]</sup>研究也证实溶液中无机离子增多,溶液的电导性在不断增强,会进一步促进水中有机物的氧化。同时,这些反应过程中生成的离子有可能在催化剂表面吸附,对催化活性造成负面影响<sup>[53]</sup>。对于Cl<sup>-</sup>除了要考虑对催化剂活性是否产生影响外,还需要考虑其具有一定的还原性(1.49 V, HClO/Cl<sup>-</sup>),而臭氧分解产

生的羟基自由基具有强的氧化性( $E=2.80$  V),理论上可以把氯离子氧化生成次氯酸,由于这个反应在pH值小于3时能够进行,所以在pH值较低条件下氧化含氯的有机物(氯苯酚,氯乙醇等)时,还需要考虑Cl<sup>-</sup>对氧化反应的影响<sup>[55]</sup>。对于NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(0.934 V, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HNO<sub>2</sub>)同样也需要考虑其对氧化剂的消耗。

### 2.3.3 金属催化剂的溶出

以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂和催化剂载体的非均相催化臭氧氧化过程,可能存在Al<sup>3+</sup>和所负载的金属离子(Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>等)的溶出。这些溶出的金属离子一方面对臭氧体系可以起到均相催化的作用<sup>[56]</sup>,同时对有机物在固体催化剂上的吸附也可能产生影响<sup>[57-58]</sup>。Beltrán等<sup>[29]</sup>通过对Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧氧化草酸过程中溶出的Co<sup>2+</sup>的检测以及Co<sup>2+</sup>均相催化的实验结果发现,草酸的去除是均相催化和非均相催化共同作用的结果。李海燕等<sup>[54]</sup>在使用Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/蜂窝陶瓷催化臭氧氧化甲草胺过程中,也发现在不同pH值条件下Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>均有溶出,在臭氧氧化180 min后,Al<sup>3+</sup>溶出量约5 μg/L左右,Cu<sup>2+</sup>溶出量约2 μg/L左右。同时表明,溶液本底和非催化过程中金属离子的溶出浓度较高(Al<sup>3+</sup>,17.0~41.1 μg/L;Cu<sup>2+</sup>,2.0~3.5 μg/L),对于催化效果的影响也是不应忽视的。另外,周云瑞等<sup>[37]</sup>发现在Ru-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧氧化矿化DMP的实验中,TOC的去除主要是基于Ru-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的非均相催化作用,但催化剂Ce、Ru组分的溶出对DMP去除率均有一定的贡献,尤其采用先浸渍Ru后Ce组分的方法,溶出离子对TOC去除率贡献值高达33.1%。以上的结果均表明金属的溶出对催化效果为正面促进的影响。但是Madsen等<sup>[59]</sup>研究也表明,溶液中的离子强度增强影响Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸附性能,而催化过程中如果有金属的溶出必然导致体系离子强度升高,所以对催化剂的催化活性将产生负面影响,目前对于这方面的研究报道还不多。

## 2.4 催化剂对臭氧的分解研究

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化臭氧氧化反应机理主要有两种可能:一种机理认为催化剂对有机物的吸附作用为主要影响因素,即有机物吸附在催化剂表面,比溶液中浓度大,进而被溶液中的臭氧分子或臭氧分解产生的自由基氧化<sup>[2,13,26-27]</sup>;另一种机理认为通过臭氧在催化剂表面分解产生的各种氧化性更强的自由基(主要是羟基自由基)氧化有机物,从而有效提高了有机物的去除率<sup>[1,5,8,15]</sup>。但后者对于液相中臭氧在金属表面的分解机理仍没有统一定论,主要争论在于臭氧分解过程中是否有水分子(羟基)的参与。

据文献报道<sup>[60]</sup>, 在低湿度时水蒸气对臭氧在金属氧化物表面的分解影响较小, 但在高湿度条件或者是液相条件下, 水分子会在金属氧化物表面发生解离吸附生成  $H^+$  和  $OH^-$ <sup>[42]</sup>, 表面的羟基是亲水中心, 水分子会进一步同氢结合形成物理吸附, 此时金属氧化物表面的吸附水(羟基)可能是产生分解臭氧的活性中心<sup>[61-62]</sup>。

Ernst 等<sup>[15]</sup>认为  $O_3/Al_2O_3$  体系对有机物去除效果的提高是由于臭氧和  $Al_2O_3$  表面的羟基作用最终生成了自由基, 反应机理见图 2。

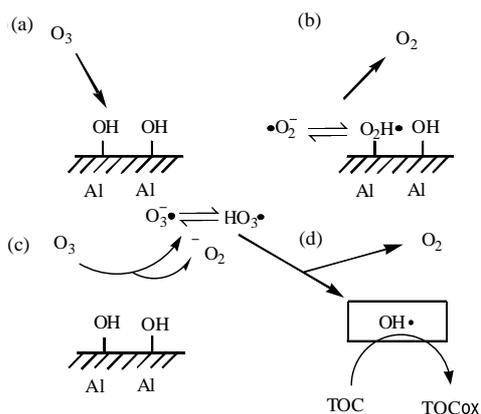


图 2  $O_3$  在  $Al_2O_3$  表面的分解机理

Sun 等<sup>[5]</sup>也提出了臭氧本身对硝基苯的去除率较低, 但是在与催化剂表面羟基作用后会产生自由基, 从而提高了硝基苯的去除率(如图 3)。Lin 等<sup>[64-65]</sup>研究了 20 多种催化剂(如  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  及用 Pt、Pb、Pd、Ag、Co、Ru、Ir、Rh、Re 浸渍的活性炭等)在甲酸臭氧化过程中的催化性能, 比较了  $Al_2O_3$  负载的各种金属催化剂对液相臭氧的分解速率, 提出了水中臭氧在金属或金属化合物表面分解的一般机理(表 2), 认为液相中  $O_3$  在催化剂表面的分解和气相分解机理相同, 氧原子的行为将决定催化剂的活性。但是 Rivas 等<sup>[66]</sup>认为催化剂  $Co_2O_3/Al_2O_3$  对溶液中臭氧的分解可能是由于存在均相和非均相共同作用的结果。

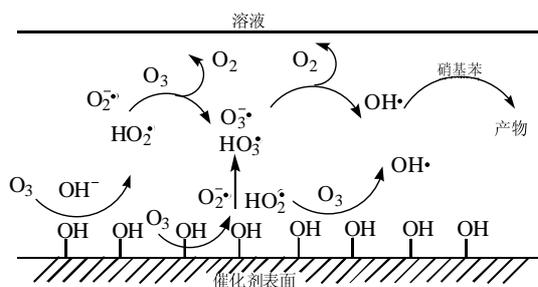


图 3 臭氧在催化剂表面的反应机理

表 2 液相中催化臭氧分解的两种机理

$O_2$ 未吸附在金属表面	$O_2$ 吸附在金属表面
$O_3 \longrightarrow O_3(a)$	$O_3 \longrightarrow O_3(a)$
$O_3(a) \longrightarrow O(a) + O_2$	$O_3(a) \longrightarrow O(a) + O_2(a)$
$O(a) + O_3 \longrightarrow 2O_2$	$O(a) + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2(a)$
	$O_2(a) \longrightarrow O_2$

注: (a) 表示吸附。

### 2.5 不同 $Al_2O_3$ 晶型对催化效果的影响

$Al_2O_3$  作为广泛应用的工业催化剂载体, 主要有  $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\beta-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$  和  $\theta-Al_2O_3$  等多种晶型, 但在催化臭氧化体系中以  $\gamma-Al_2O_3$  作为催化剂载体应用较多, 主要是考虑吸附可能是多相催化臭氧化的一个步骤, 这个过程受催化剂的表面性能(如表面积、孔容和表面活性点等)影响, 而  $\gamma-Al_2O_3$  相对其他晶型的晶粒更小、比表面积更大。周云瑞等<sup>[67]</sup>发现在  $Al_2O_3$  催化臭氧化处理邻苯二甲酸二甲酯过程中, 经  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧制得的  $\gamma-Al_2O_3$  比其他晶型  $Al_2O_3$  的活性高, 并得出催化剂成型粒径越小, 催化剂活性越高的结论, 但是文章中并没有标明反应体系的 pH 值, 因为溶液的 pH 值将直接影响催化剂的表面电荷和被考察的有机物(有机酸或酚)的离子化程度<sup>[46-47]</sup>, 而催化剂表面电荷的正负, 将继续影响有机物在催化剂表面吸附, 包括臭氧分子在催化剂表面的吸附和分解, 从而导致催化体系氧化去除效果的差异。而且不同的  $Al_2O_3$  晶型对应的  $pH_{zpc}$  相差很大<sup>[44-45]</sup>, 所以在不同 pH 值条件下,  $Al_2O_3$  的几种晶型的催化效果可能会发生改变。

### 3 结 语

以  $Al_2O_3$  作为催化剂和催化剂载体的催化臭氧化体系与单独臭氧体系比较, 明显提高了有机物的去除率, 对催化过程中的各种影响因素和催化机理的研究也已经取得了很大进展, 但距离大规模的应用还有很多问题需要解决。在今后的发展过程中, 以下几个方面应该是研究的重点: (1) 考察 pH 值在催化体系的作用, 包括 pH 值对有机物分子离子化的影响、对催化剂表面电荷和臭氧分子在催化剂表面的吸附分解的影响; (2) 确定水中存在的各种无机离子对催化作用的影响; (3) 研究催化剂金属离子的溶出问题, 继续筛选高效、稳定的金属活性组分负载于载体  $Al_2O_3$  上。 $Al_2O_3$  作为有效的催化剂和性能良好的催化剂载体, 将获得更广泛地应用, 在水质净化领域发挥更大的作用。

## 参 考 文 献

- [1] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese - catalysed ozonation—influence of humic substances[J]. *Water Res.*, 1999, 33(3): 785–793.
- [2] Beltrán F J, Rivas J, Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 39: 221–231.
- [3] Park J S, Choi H, Cho J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (*p*-CBA) during catalytic ozonation[J]. *Water Res.*, 2004, 38: 2284–2291.
- [4] Huang W J, Fang G C, Wang C C. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2, 4, 6-trichlorophenol in water[J]. *Colloids and Surf. A*, 2005, 260(1–3): 45–51.
- [5] Sun Z Z, Ma J, Wang L B, et al. Degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ozone-ceramic honeycomb[J]. *J. Environ. Sci.*, 2005, 17(5): 716–721.
- [6] Yong K, Wu J, Andrews S. Heterogeneous catalytic ozonation of aqueous reactive dye[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2005, 27(4): 257–263.
- [7] Delanoe F, Acedo B, Karpel Vel Leitner N, et al. Relationship between the structure of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solution[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 29(4): 315–325.
- [8] Qu J H, Li H Y, Liu H J, et al. Ozonation ofalachlor catalyzed by Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water[J]. *Catal. Today*, 2004, 90: 291–296.
- [9] Lee J E, Jin B S, Cho S H, et al. Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO[J]. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, 85(1): 65–71.
- [10] Ma J, Sui M, Zhang T, et al. Effect of pH on MnO<sub>x</sub>/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene[J]. *Water Res.*, 2005, 39(5): 779–786.
- [11] 杨忆新, 马军, 张静, 等. 硅胶负载纳米 TiO<sub>2</sub> 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.
- [12] Al Hayek N, Legube B, Dore M. Catalytic ozonation (FeIII/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) of phenol and its ozonation by-products[J]. *Environ. Technol. Lett.*, 1989, 10(3): 415–418.
- [13] Cooper C, Burch R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation[J]. *Water Res.*, 1999, 33(18): 3695–3700.
- [14] Ni C H, Chen J N. Heterogeneous catalytic ozonation of 2 - chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst[J]. *Water Sci. Technol.*, 2001, 43(2): 213–220.
- [15] Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 47(1): 15–25.
- [16] Kasprzyk Hordern B, Raczky Stanislawiak U, Świetlik J, et al. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 62(3–4): 345–358.
- [17] 周云瑞, 祝万鹏. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化处理邻苯二甲酸二甲酯[J]. *环境科学*, 2006, 27(1): 51–56.
- [18] Hassan M M, Hawkyard C J. Ferral-catalyzed ozonation of aqueous dyes in a bubble-column reactor[J]. *Catal. Commun.*, 2002, 3(7): 281–286.
- [19] Tong S P, Leng W H, Zhang J Q, et al. Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2002, 24(2): 117–122.
- [20] 尹琳, 陆现彩, 艾飞. Ti-凹凸棒石催化剂对染料废水的臭氧氧化降解的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(1): 67–69.
- [21] Tong S P, Xie D M, Wei H, et al. Degradation of sulfosalicylic acid by O<sub>3</sub>/UV O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, and O<sub>3</sub>/V–O/TiO<sub>2</sub>: A comparative study[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2005, 27(3): 233–238.
- [22] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1138–1280.
- [23] Volk C, Roche P, Joret J C, et al. 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 Res.*, 1997, 31(3): 650–656.
- [24] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, et al. Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2000, 22(5): 461–471.
- [25] Gracia R, Cortés S, Sarasa J, et al. Catalytic ozonation with supported titanium dioxide. The stability of catalyst in water[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2000, 22(2): 185–193.
- [26] Gracia R, Cortés S, Sarasa J, et al. TiO<sub>2</sub>-catalysed ozonation of raw Ebro river water[J]. *Water Res.*, 2000, 34(5): 1525–1532.
- [27] Beltrán F J, Rivas F J, Montero de Espinosa R. A TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 47(2): 101–109.
- [28] Beltrán 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.
- [29] Beltrán F J, Rivas F J, Ramon M E. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. heterogeneous catalytic ozonation[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42: 3218–3224.
- [30] Pi Y, Ernst M, Schrotter J C. Effect of phosphate puffer upon CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu (II) catalyzed ozonation of oxalic acid solution[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2003, 25(5): 393–397.
- [31] Udrea I, Bradu C. Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2003, 25: 335–343.
- [32] 朱丽勤, 何瑾馨, 陈小立. 染色废水臭氧氧化催化剂研制及其应用性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2005, 31(1): 72–75.
- [33] 李鹏程, 刘雷, 胡九成. 多相催化氧化法处理酚氨废水的研究[J]. *南昌大学学报(工科版)*, 2002, 24(3): 81–86.
- [34] Karpel Vel Leitner N, Delouane B, Legube B, et al. Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 1999, 21(3): 261–276.
- [35] 李来胜, 祝万鹏, 李中和. 催化臭氧氧化去除水中氯乙酸的研究[J]. *上海环境科学*, 2002, 21(5): 282–284.
- [36] Beltrán F J, Rivas J, Montero de Espinosa R. Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2003, 78: 1225–1233.
- [37] 周云瑞, 祝万鹏, 陈迅. 钼掺杂 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化降解邻苯二甲酸二甲酯[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(4): 445–448.
- [38] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. *Catal. Today*, 1999, 53(1): 61–72.
- [39] Bandara J, Mielczarski J A, Kiwi J. Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, 34: 307–320.
- [40] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions[J]. *Water Res.*, 1997, 31(10): 377–386.

- [41] Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Res.*, 2003, 37: 1443-1467.
- [42] 斯塔姆, 摩尔根. 水化学天然水体化学平衡导论[M]. 汤鸿霄译. 科学出版社, 1997, 465.
- [43] 皮运正, 王建龙, 吴迪. CuO 和 Cu(II)催化臭氧氧化的研究[J]. *环境化学*, 2005, 24(2): 197-199.
- [44] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2004, 275: 214-224.
- [45] Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2006, 298: 730-741.
- [46] Wu Chung Hsin, Lin Cheng Fang, Ma Hwong Wen, et al. Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Water Res.*, 2003, 37: 743-752.
- [47] Mao Y, Fung Y B. A study of the adsorption of acrylic acid and maleic acid from aqueous solutions onto alumina[J]. *Colloid. Interf. Sci.*, 1997, 191: 216-221.
- [48] De Smedt F, De Gendt S, Heyns M M, et al. The application of ozone in Semiconductor cleaning processes: the solubility issue[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(9): 487-493.
- [49] 李海燕, 曲久辉. 饮用水中微量内分泌干扰物质(DBP)的 O<sub>3</sub> 氧化去除研究[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(5): 570-574.
- [50] Conceicao M, Mateus D A. Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt solutions: salinity effects and mechanistic considerations[J]. *Water Res.*, 2000, 34(4): 1119-1126.
- [51] 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]. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19(12): 1206-1213.
- [52] Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, et al. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2003, 257(1): 135-140.
- [53] Szczepaniak W, Koscielna H. Specific adsorption of halogen anions on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Anal. Chim. Acta.*, 2002, 470: 263-276.
- [54] 李海燕, 曲久辉, 王子建, 等. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化降解水中甲草胺的研究[J]. *给水排水*, 2005, 31(3): 21-24.
- [55] Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine[J]. *Water Res.*, 2003, 37: 1469-1487.
- [56] Trapido M, Veressinina Y, Munter R, et al. Catalytic ozonation of *m*-dinitrobenzene[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2005, 27(5): 359-363.
- [57] Cheah S-F, Brown Jr G E, Parks G A. XAFS spectroscopy study of Cu(II) sorption on amorphous SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of substrate and time on sorption complexes[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1998, 208: 110-128.
- [58] Towle S N, Bargar J R, Brown G E, et al. Sorption of Co(II) on metal oxide surfaces: II. Identification of Co(II)(aq) adsorption sites on the (0001) and (1102) surfaces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by grazing-incidence XAFS spectroscopy[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1999, 217: 312-321.
- [59] Madsen L, Blokhuis A M. Adsorption of benzoic acid on  $\alpha$ -alumina and  $\gamma$ -boehmite[J]. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1994, 166: 259-262.
- [60] Dhandapani B, Oyama S T. Gas phase ozone decomposition catalysts [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1997, 11(2-7): 129-166.
- [61] Rakitskaya T L, Ennan A A, Granatyuk I V, et al. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica[J]. *Catal. Today*, 1999, 53(4): 715-723.
- [62] 杨庆良, 谢家理, 许正, 等. 高湿度条件下 O<sub>3</sub> 在 MnO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的分解[J]. *四川大学学报*, 2001, 38(2): 226-229.
- [63] Lin J, Nakajima T, Jomoto T, et al. Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone[J]. *Ozone Sci. Eng.*, 2000, 22(3): 241-247.
- [64] Li W, Gibbs G V, Oyama S T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ Raman spectroscopy and Abinitio molecular orbital calculations[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(35): 9041-9046.
- [65] Lin J, Kawai A, Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 39(2): 157-165.
- [66] Rivas F J, Beltrán F J, Vera E, et al. Aqueous ozone decomposition onto a Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Alumina supported catalyst[J]. *J. Environ. Sci. Health A*, 2004, 39(11-12): 2915-2924.
- [67] 周云端, 祝万鹏, 刘福东, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂结构对催化臭氧氧化活性的影响[J]. *化学学报*, 2006, 64(9): 889-893.

## • 专利技术 •

### 一种从废水中回收环氧氯丙烷的工艺

公开(公告)号: CN1931848 公开(公告)日: 2007.03.21

一种从含有环氧氯丙烷的废水中回收环氧氯丙烷的工艺, 其特征在于将含有环氧氯丙烷的废水由贮罐通过出料泵, 经换热器打入精馏塔进行精馏; 塔中、塔底进料, 釜底温度控制在 95~102℃, 塔顶温度控制在 87~95℃; 环氧氯丙烷和水的共沸物从塔顶流出, 经过冷凝器冷凝后在分相器内分层, 上层液体由塔中回流至塔内, 下层液体收集于环氧氯丙烷贮罐内。依据本发明对含有环氧氯丙烷的废水回收环氧氯丙烷, 环氧氯丙烷的回收率达到 70%~90%, 回收产物环氧氯丙烷的含量可达到 95%~98%, 降低了环氧树脂生产过程中原料环氧氯丙烷的消耗, 减少了废水处理的成本和难度。

### 一种煤加氢反应装置及其工业应用

公开(公告)号: CN1935943 公开(公告)日: 2007.03.28

本发明公开了一种煤加氢反应装置及其工业应用。所述煤加氢反应装置包括气流床和鼓泡床以及煤浆循环泵和换热器组成, 所说的气流床及鼓泡床共含于同一圆筒形内衬耐火材料的壳体中, 气流床在上, 鼓泡床在下。本发明的装置和方法能够用于一个年产 500 万吨油品的煤直接液化, 日处理煤量为 4 万余吨。H<sub>2</sub> 的传递速率加快, 煤浆可多次进入反应器, 能够防止沉淀发生, 操作控制灵活方便, 通过喷嘴自身的交叉射流和对置敷设喷嘴而形成的撞击流能很好地实现浆体雾化和雾滴与 H<sub>2</sub> 的混合。

(以上信息摘自 www.chemsino.com)