

# $\beta$ -FeOOH/蜂窝陶瓷催化臭氧化高效去除 饮用水中有机污染物

胡建朝<sup>1</sup> 聂玉伦<sup>2</sup> 胡春<sup>2\*</sup> 郑红<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083;

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

**摘要** 市售蜂窝陶瓷经过氧化铝涂层后,进一步负载  $\beta$ -FeOOH 活性组分,制得改性蜂窝陶瓷催化剂 ( $\beta$ -FeOOH/Ceramic honeycomb,  $\beta$ -FeOOH/CH)。与单独臭氧化相比,基于该催化剂的固定床反应装置体现出更好的臭氧化活性,反应 20 min 后,水中的 2, 4-二氯苯氧乙酸(2, 4-D)就可以完全去除,其矿化效率也可以达到 80% 以上。进一步考察了进水流速、有机物浓度等因素对多相催化臭氧化效率的影响,结果表明:  $\beta$ -FeOOH/CH 可以显著提高臭氧的利用效率,能够有效去除水中包括 2, 4-D 在内的多种有机污染物,而且催化剂可以重复使用,在长期的运行实验中其催化性能没有明显下降,该反应装置在饮用水深度处理领域具有很好的应用潜力。

**关键词** 蜂窝陶瓷(CH) 催化臭氧化 有机污染物 去除

中图分类号 X524 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3378-05

## Efficient removal of organic pollutants in drinkingwater by catalytic ozonation catalyst $\beta$ -FeOOH/ceramic honeycomb

Hu Jianchao<sup>1</sup> Nie Yulun<sup>2</sup> Hu Chun<sup>2</sup> Zheng Hong<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract**  $\beta$ -FeOOH/ceramic honeycomb ( $\beta$ -FeOOH/CH) was prepared by the following procedure: ceramic honeycomb was washcoated by  $Al_2O_3$  via sol-gel method with boehmite as precursor, which was further modified by loading  $\beta$ -FeOOH (as active species). In comparison with ozonation process, the catalyst exhibited a higher catalytic activity for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in a semi-continuous laboratory reactor. At a reaction time of 20 min, 2, 4-D was completely destroyed and about 80% of the TOC was removed under the optimum conditions. Moreover, the effects of water flow speed and the initial concentration of organic pollutants et al. on the catalytic ozonation efficiency were also studied in detail. The results indicated that ozone could be efficiently decomposed over  $\beta$ -FeOOH/CH, leading to the highly efficient removal of organic pollutants such as atrazine and epichlorohydrin. Furthermore,  $\beta$ -FeOOH/CH had an excellent long-term stability and no obviously deactivation in 30 successive cycles. Therefore,  $\beta$ -FeOOH/CH has a promising application in drinking water treatment.

**Key words** ceramic honeycomb (CH); catalytic ozonation; organic pollutant; removal

随着社会经济的发展,环境污染问题也愈发严重。尤其是未经有效处理的工农业废水和生活污水直接排放到受纳河流和湖泊,导致水体质量严重下降。其中,农药、酚类、多氯联苯类、抗生素类等有机污染物难以通过常规水处理工艺去除,经过生物富集作用进入人体,积累到一定浓度时即可诱发各种身体机能障碍。如 2, 4-二氯苯氧乙酸(2, 4-D)是一种难以生化降解的植物生长调节剂,浓度较高时

可造成人体肝、肾损伤。

为有效处理此类废水,膜处理、臭氧化、催化

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A414);

国家自然科学基金资助项目(50908223)

收稿日期:2011-08-04; 修订日期:2011-08-30

作者简介:胡建朝(1987~),男,硕士研究生,主要从事臭氧化过程中溴酸盐的生成与控制研究。E-mail:about871021@163.com

\* 通讯联系人,E-mail: huchun@rcees.ac.cn

臭氧氧化等技术便应运而生。已有报道证实,生物膜技术可以显著降低大分子量有机污染物含量,另外,  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{UV}/\text{O}_3$ 、电辐射/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  等技术成功降解 2, 4-D 及其衍生物<sup>[1-3]</sup>。但由于  $\text{TiO}_2$  粉末难以回收、UV 和电辐射代价高昂,在实际应用中受到诸多限制,难以推广。

臭氧具有很强的杀菌消毒作用,在水处理中应用越来越广泛。但由于臭氧对水体中有机物的去除具有选择性,处理效率不高;由此发展而来的均相臭氧氧化催化剂本身难以再生,这限制了其应用;多相催化臭氧氧化技术是一种新型高级氧化技术,目前多相催化臭氧氧化所用的催化剂主要分为两大类:(1)金属氧化物,如  $\text{TiO}_2$ <sup>[1,4]</sup>、 $\text{MnO}_2$ <sup>[5-7]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup> 等;(2)载体负载的金属或金属氧化物,如  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup> 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup> 等。然而,上述催化剂多为纳米粉体,存在着制备成本较高,在操作中固液分离困难的问题,将催化剂固定化是多相催化臭氧氧化技术走向实际应用的一个解决办法。

蜂窝陶瓷已经作为贵金属载体用于汽车尾气的处理,具有催化活性高、热稳定性好、催化活性涂层薄且比表面积大的特点<sup>[12]</sup>。在水处理过程中,能否采用蜂窝陶瓷作为纳米粉体催化剂载体,从而有利于固液分离和催化剂回收再利用,既可以降低臭氧催化剂的制备成本,又有利于活性组分的高度分散,从而实现多相催化臭氧氧化技术在水处理领域的实际应用,这是本文研究的出发点和落脚点。因此,我们以拟薄水铝石为前驱体,通过溶胶-凝胶法对市售蜂窝陶瓷进行表面涂层改性,以增加载体的比表面积;进一步负载  $\beta$ -FeOOH 活性组分,以增加催化剂的臭氧催化活性,制得  $\beta$ -FeOOH/CH 催化剂,能够有效去除水中的难降解有机物。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及试剂

2, 4-二氯苯氧乙酸(2, 4-D, 分析纯)、硝酸、盐酸、尿素购买于北京化学试剂公司。阿特拉津(99%, 色谱纯)购买于 Sigma 公司。环氧氯丙烷(99%, 色谱纯)购买于百灵威公司。

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  购买于汕头西陇化工厂有限公司。拟薄水铝石由山东铝业公司提供。

蜂窝陶瓷购买于上海忠辉公司。蜂窝陶瓷的规格如下:直径为 115 mm,高为 150 mm,孔密度为 100~400 孔/平方英寸。

所有实验均在北京市某自来水厂进行,实验用水均为进厂原水,水体 pH 为 8.0 左右,DOC 浓度为 6.1 mg/L,在 254 nm 处吸光度为 0.0525,碱度(以  $\text{HCO}_3^-$  计)为 2.85 mmol/L,所含 2, 4-D 浓度低于仪器检测限。不调节温度和 pH,通过在原水中投加一定量的目标污染物进行实验。如无特殊说明,2, 4-D 的初始浓度为 10 mg/L。

### 1.2 实验过程与样品分析

图 1 为固定床催化臭氧氧化实验装置。高纯氧气由医用制氧机制得,经过臭氧发生器产生臭氧-氧气混合气体,然后经过流量计进入反应器。反应器由不锈钢制成,直径 150 mm,高 1 300 mm,有效容积 16 L。为增加有机物与臭氧的接触效率,反应器采用底部进气,顶部进水的运行方式,臭氧经过底部的多孔布气板形成细小气泡与改性蜂窝陶瓷及溶液接触,反应溶液经过蠕动泵进入反应器内,从而发生气、液、固三相反应。臭氧进气浓度为 30 mg/L,臭氧尾气由 KI 溶液吸收。

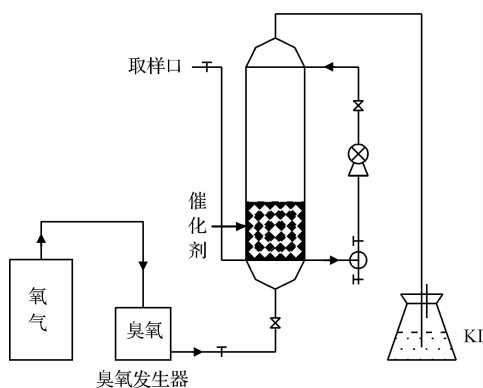


图 1 固定床催化臭氧氧化实验装置图及反应示意图  
Fig. 1 Experimental apparatus and diagram of catalytic ozonation reaction over fixed bed

水中臭氧浓度通过靛蓝分光光度法测定,气相臭氧浓度采用碘量法测定<sup>[13]</sup>。总有机碳(TOC)用 Phoenix 8000 (Tekmar-Dohrmann, Ohio, USA)总有机碳分析仪测定,样品在测定之前经 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃

纤维膜进行过滤。2, 4-D 浓度通过 Agilent 1200 Series 高效液相色谱仪测定, 色谱柱为 ZORBAX SB-A column ( $5\ \mu\text{m}$ ,  $4.6\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$ ; Agilent)。流动相为 60% 水:40% 乙腈, 流速为  $1\ \text{mL}/\text{min}$ , 检测波长为  $284\ \text{nm}$ 。

### 1.3 改性蜂窝陶瓷的制备

#### 1.3.1 蜂窝陶瓷载体的酸化处理

将蜂窝陶瓷在稀盐酸溶液中浸泡 24 h (以去除表面杂质, 并增加孔壁的粗糙度, 使蜂窝陶瓷与氧化铝涂层的粘合度更好), 取出后用去离子水洗涤干净。制作方法参考胡春等相关专利<sup>[14]</sup>。

#### 1.3.2 负载氧化铝涂层

以拟薄水铝石为前驱体, 硝酸调节 pH, 尿素为分散剂配制铝溶胶。将一定量的拟薄水铝石缓慢投加到  $0.3\ \text{mol}/\text{L}$  的硝酸中, 在此过程中, 加入一定量的尿素作为分散剂, 搅拌 24 h 备用。将蜂窝陶瓷浸入铝溶胶中, 反复提拉若干分钟后取出, 吹掉孔内多余的溶胶, 室温晾干; 进一步于烘箱中干燥后, 置于马弗炉中煅烧 3 h, 得到一次涂层的蜂窝陶瓷载体。重复上述步骤 3 次, 使氧化铝涂层含量为 15% 左右。

#### 1.3.3 负载 $\beta\text{-FeOOH}$ 活性组分

将经过氧化铝涂层的蜂窝陶瓷浸泡在一定比例的三氯化铁和尿素溶液中, 调节溶液的 pH, 在水浴加热 4 h 后让其自然冷却, 然后用去离子水冲洗, 在低温干燥 12 h, 制得负载型蜂窝陶瓷催化剂  $\beta\text{-FeOOH}/\text{CH}$ 。

## 2 结果与讨论

如图 2 所示, 进水流速 =  $0.25\ \text{L}/\text{min}$ , 臭氧氧化 20 min 时, 2, 4-D 的去除率仅有 60%; 而经过固定床反应器以后, 2, 4-D 的去除率可达 85%。进一步测定水体中溶解臭氧的浓度变化情况, 结果发现: 反应 20 min 后, 溶液中溶解臭氧的浓度基本达到平衡。其中单独臭氧氧化过程中溶解臭氧的平衡浓度为  $2.3\ \text{mg}/\text{L}$ , 而在改性蜂窝陶瓷存在条件下, 溶液中臭氧的平衡浓度仅为  $1.4\ \text{mg}/\text{L}$ ; 该结果说明固定床反应器中的改性蜂窝陶瓷具有更高的催化分解臭氧的能力, 能够有效提高臭氧的利用效率, 从而导致 2, 4-D 在固定床反应器中能够高效去除。

进一步考察了进水速率、有机物浓度等因素对反应装置效率的影响, 装置在连续运行时的蜂窝陶瓷稳定性以及固定床对不同污染物的催化去除。

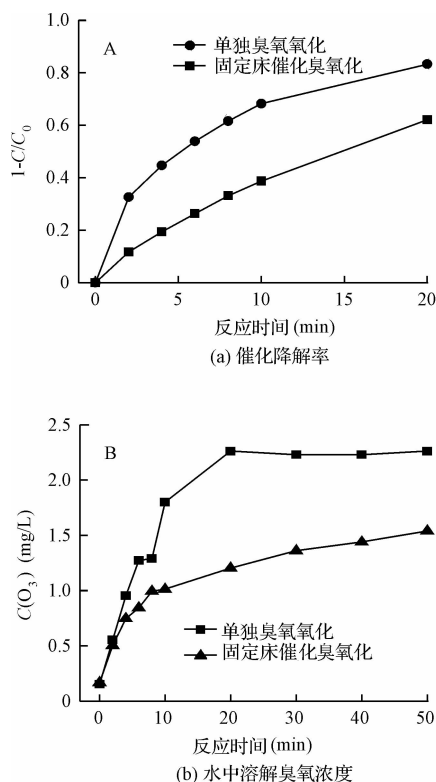


图 2 循环进水条件下, 2, 4-D 在不同氧化工艺中的催化降解率和水中的溶解臭氧浓度

Fig. 2 Catalytic removal of 2, 4-D in ozonation and catalytic ozonation process and ozone concentration in solution

进水速率对固定床反应器催化效率的影响见图 3。当 2, 4-D 浓度为  $10\ \text{mg}/\text{L}$ 、气相臭氧浓度为  $30\ \text{mg}/\text{L}$  时, 可以看出, 进水速率 =  $0.25\ \text{L}/\text{min}$  时, 2, 4-D 的 TOC 去除效率为 25%; 而进一步提高进水速率 =  $0.5\ \text{L}/\text{min}$  时, 相同条件下, TOC 去除效率仅为

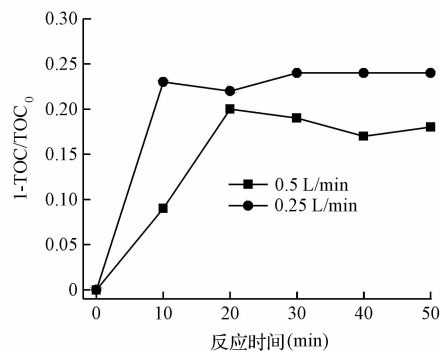


图 3 进水速率对 2, 4-D 在固定床反应装置中无机矿化效率的影响

Fig. 3 Effect of flow rate on 2, 4-D removal efficiency of fixed bed

18%。进水速率较低时,可以增加有机物在反应器内的停留时间,提高有机污染物与陶瓷催化剂、 $O_3$  的接触几率,强化有机物的去除效果,但在实际应用中应考虑时间、出水量等因素对溶液流速进行适当调整。

如图 4 所示,当气相臭氧浓度为 30 mg/L、2, 4-D 浓度为 10 mg/L 时,装置运行 50 min 后其催化去除效率仅为 50% 左右;2, 4-D 浓度为 10 mg/L 时,反应运行 20 min 后其催化去除效率为 85% 左右;当浓度为 5 mg/L 时,反应运行 20 min 后 2, 4-D 的去除效率达到 95%。对比 3 条曲线可以看出,催化臭氧氧化效率随着水中 2, 4-D 浓度的降低而显著提高。考虑在实际水体中,有机物的浓度基本为  $\mu\text{g/L}$  级,因此,通过固定床催化反应装置可以将其高效去除。

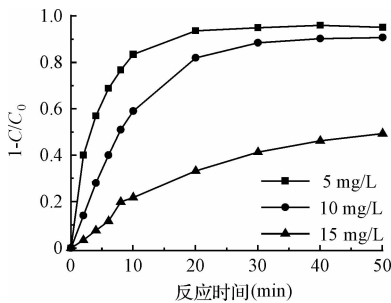


图 4 2,4-D 浓度对固定床催化效果的影响

Fig.4 Effect of 2, 4-D concentration on catalytic ozonation efficiency of fixed bed

催化剂的稳定性是影响催化剂能否在实际应用的一个重要因素,因此我们考察了  $\beta$ -FeOOH/CH 在催化臭氧氧化 2, 4-D 过程中的循环使用稳定性,实验条件如下:2, 4-D 浓度为 10 mg/L、气相臭氧浓度为 30 mg/L、水流速度为 0.25 L/min、反应时间为 40 min,重复反应 40 次。如图 5 所示,蜂窝陶瓷催化剂在连续运行 100 h 以后,仍显示出很好的催化活性,与前期实验相比,其对水中 2, 4-D 的去除效果并没有明显降低。这说明蜂窝陶瓷催化剂具有良好的稳

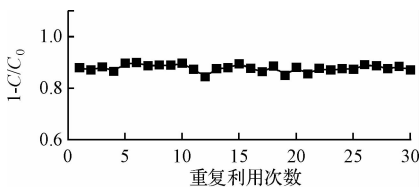


图 5  $\beta$ -FeOOH/CH 的稳定性

Fig.5 Stability of  $\beta$ -FeOOH/CH

定性和耐久性,能够在实际水体中长期应用,这进一步提高了此类蜂窝陶瓷催化剂在实际应用中的价值。

固定床反应器对不同有机污染物的催化去除效果见图 6。从结果中可以看出,当气相臭氧浓度为 30 mg/L、水流速度为 0.25 L/min 时,与单独臭氧氧化相比,反应 10 min 时固定床反应器对阿特拉津 (0.5 mg/L)、环氧氯丙烷 (0.5 mg/L)、2, 4-D (10 mg/L) 等均具有更高的催化氧化效率。因此,在自来水厂发生不确定突发污染事件时,以  $\beta$ -FeOOH/CH 为臭氧催化剂的固定床反应器可以作为应急处理的技术手段之一。

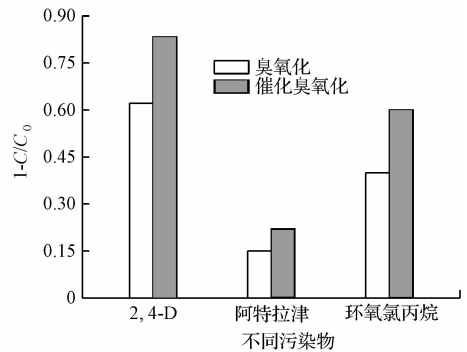


图 6 不同有机物在单独臭氧氧化和催化臭氧氧化过程中的降解 ( $\beta$ -FeOOH/CH)

Fig.6 Catalytic removal of different pollutants in ozonation and catalytic ozonation process

### 3 结 论

(1) 与单独臭氧氧化相比, $\beta$ -FeOOH/CH 具有更高的臭氧催化活性,可以高效去除水中的难降解有机物,是一种实用、方便、高效的臭氧催化剂。

(2)  $\beta$ -FeOOH/CH 可以显著提高臭氧的利用效率,促进臭氧分解产生更多的强氧化活性物种,从而导致水中难降解有机物的高效去除。

(3)  $\beta$ -FeOOH/CH 的制备工艺简单、稳定性好,有希望应用于实际水处理领域。

### 参 考 文 献

- [1] Piera E., Calpe J. C., Brillas E., et al. 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation:  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  and  $\text{Fe}(\text{II})/\text{UV}/\text{O}_3$  systems. Appl. Catal. B: Environ., **2000**, 27(3):169-177
- [2] Zona R., Solar S., Gehringer P. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: Influence of oxygen concentration. Wat. Res., **2002**, 36(5):1369-1374

- [3] Chu W. , Chan K. H. , Kwan C. Y. Modeling the ozonation of herbicide 2, 4-D through a kinetic approach. *Chemosphere*, **2004**, 55(5):647-652
- [4] Beltran F. J. , Rivas F. J. , Montero-D-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2002**, 39(3):221-232
- [5] Ma J. , Graham N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: Influence of humic substances. *Wat. Res.*, **1999**, 33(3):785-793
- [6] Ma J. , Graham N. J. D. Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine. *Ozone: Sci. Eng.*, **1997**, 19(3):227-240
- [7] Ma J. , Graham N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation: Influence of radical scavengers. *Wat. Res.*, **2000**, 34(15):3822-3828
- [8] Ernst M. , Lurot F. , Schrotter J. C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Appl. Catal.*, **2004**, 47(1):15-25
- [9] Karpel Vel Leitner N. , Delouane B. , Legube B. , et al. Effect of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution. *Ozone: Sci. Eng.*, **1999**, 21(3):261-276
- [10] Gracia R. , Cortes S. , Sarasa J. , et al. Catalytic ozonation with supported titanium dioxide. The stability of catalyst in water. *Ozone: Sci. Eng.*, **2000**, 22(2):185-193
- [11] Cooper C. , Burch R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbon in drinking water preparation. *Wat. Res.*, **1999**, 33(18):3695-3700
- [12] 赵秋伶, 徐小健, 蔡秀琴. 汽车尾气净化催化剂及载体的研究进展. *广州化工*, **2009**, 37(8):15-18
- Zhao Q. L. , Xu X. J. , Cai X. Q. Research progress on catalysts and catalyst substrate for purifying automobile exhaust. *Guangzhou Chemical Industry*, **2009**, 37(8):15-18 (in Chinese)
- [13] 吴亚西, 陆美自. 臭氧分析方法的研究. *中国自然医学杂志*, **2002**, 4(4):227-229
- Wu Y. X. , Lu M. Z. Study on the methods for the determination of ozone. *Chinese Journal of Natural Medicine*, **2002**, 4(4):227-229 (in Chinese)
- [14] 胡春, 杨力. 一种改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化去除水体中有机污染物的制备方法. 申请号: 201010152957. X. , **2010-04-19**
- Hu Chun, Yang Li. A method for the preparation of modified ceramic honeycomb used as ozonation catalyst for the removal of organic pollutants in water. No. 201010152957. X. , **2010-04-19**