

TS-1 分子筛催化 O_3/H_2O_2 氧化乙酸

徐建祥¹ 曹祺¹ 戴海润¹ 刘朋朋² 童少平^{2*}

(1. 绍兴水处理发展有限公司, 绍兴 312074;

2. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要 研究了酸性条件下 TS-1 分子筛催化 O_3/H_2O_2 体系 ($O_3/H_2O_2/TS-1$) 对降解水中乙酸效率的影响, 优化了相关工艺参数, 并对其作用机理进行了分析。结果表明, 在 pH 为 2.8 时, TS-1 的加入能显著提高臭氧化的降解效率。优化工艺参数表明, 当过氧化氢投加量为 3 g/L, TS-1 投加量为 5 g/L 时, $O_3/H_2O_2/TS-1$ 体系对乙酸具有较高的降解率, 60 min 后 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 体系对乙酸 (初始浓度为 100 mg/L) 的去除率达到了 58.7%。当 pH 为 0.8 时, $O_3/H_2O_2/TS-1$ 体系对乙酸的去除率仅为 19.8%, 降解效果较差。定量化计算表明, O_3/H_2O_2 和 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 的 R_{ct} 分别为 1.62×10^{-8} 和 8.67×10^{-7} 。通过测定乙酸降解过程水样中过氧化氢和液相臭氧的浓度变化, 推测了具体反应机理。由于此体系在酸性条件下对乙酸有较好的降解效果, 拓宽了现有 O_3/H_2O_2 体系的应用范围。

关键词 分子筛 臭氧 过氧化氢 乙酸

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)01-0115-05

Oxidation of acetic acid by molecular sieve TS-1 catalyzed O_3/H_2O_2

Xu Jianxiang¹ Cao Qi¹ Dai Hairun¹ Liu Pengpeng² Tong Shaoping²

(1. Shaoxing water treatment development Co., Ltd., Shaoxing 312074, China;

2. College of Chemical Engineering and Materials Science, State Key Laboratory Breeding

Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract The effect of molecular sieve TS-1 on the degradation of acetic acid by O_3/H_2O_2 was investigated under acidic conditions. The parameters were optimized and its mechanism was also analyzed. The experimental results indicate that the presence of TS-1 can greatly improve the efficiency of ozonation at pH 2.8. The removal rate of acetic acid (initial concentration: 100 mg/L) by molecular sieve TS-1 O_3/H_2O_2 ($O_3/H_2O_2/TS-1$) reached 58.7% after 60 min at pH 2.8 when the dosages of H_2O_2 and TS-1 were 3 g/L and 5 g/L, respectively. The degradation rate of acetic acid by $O_3/H_2O_2/TS-1$ was only 19.8% at pH 0.8, greatly lower than that at pH 2.8. The R_{ct} s of O_3/H_2O_2 and $O_3/H_2O_2/TS-1$ calculated by the relative method were 1.62×10^{-8} and 8.67×10^{-7} , indicating that $O_3/H_2O_2/TS-1$ system could generate more hydroxyl radicals. The possible reaction mechanism was speculated based on the results of acetic acid removal rate, hydrogen peroxide and ozone concentrations in water. These experimental results are of great significance to broaden the application scope of O_3/H_2O_2 system because TS-1 can improve its oxidative efficiency under acidic conditions.

Key words molecular sieve; ozone; hydrogen peroxide; acetic acid

臭氧作为一种强氧化剂在水处理中的作用越来越受到重视^[1], 但其对有机污染物的选择性氧化导致其实际应用受到限制^[2], 因此如何强化臭氧的氧化效率就成为研究的热点。这促使了以 O_3/H_2O_2 ^[3], O_3/UV ^[4] 和 $O_3/$ 固体催化剂^[5] 为代表的臭氧类高级氧化技术 (advanced oxidation process on the basis of ozone, 以下记为 AOP- O_3) 的迅速发展。在目前的各类 AOP- O_3 中, O_3/H_2O_2 是在水处理中应用较广泛的臭氧化体系, H_2O_2 的共轭碱 HO_2^- 是体系有效产生羟基自由基的根本保证^[6,7]。然而, 当水

溶液为酸性时 (特别是 pH 小于 4 条件下), 由于 H_2O_2 无法实现去质子化反应, 故 O_3/H_2O_2 体系对有机物的降解效率很低^[8]。

作为较强的 Lewis 酸, 副族元素及其氧化物易形

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50578146, 21176225); 浙江省自然科学基金项目 (Y5080178)

收稿日期: 2010-07-23; **修订日期:** 2010-09-10

作者简介: 徐建祥 (1967-), 男, 高级工程师, 主要从事污水处理的技术开发和管理工作。E-mail: sxwxsxujx@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

成羟基化合物,是一些化学反应过程的常用催化剂,如臭氧化过程中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等^[9]。二氧化钛作为光催化剂在有机物的降解和水光解制氢的过程中得到了较为广泛的应用^[10,11],钛离子催化臭氧化降解有机物的研究也有报道^[12]。TS-1 是一种钛硅分子筛,是近年来广泛研究的一种催化剂,由于骨架结构中具有 Ti^{4+} 中心使其有优良的催化氧化活性^[13],尤其对有 H_2O_2 参加的各种有机化合物的氧化反应具有独特的催化活性^[14]。考虑 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在酸性条件下的催化臭氧化效率较低,本工作研究了酸性条件下 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 体系对乙酸降解效率的影响,以拓宽 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 在水处理过程中的应用范围。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

实验采用半批处理实验方法,实验工艺流程如图 1 所示。管路、臭氧反应器和吸收器所用的材料为 316 L 不锈钢、普通玻璃或聚四氟乙烯,连接部分采用硅胶管。臭氧发生器和破坏器的型号为 CFS-1A 和 ODF-003 (Ozonia, Switzerland),臭氧反应器(高为 75 cm,内径为 5 cm)为一带恒温夹套的玻璃反应器,布气装置为反应器底部的砂芯。

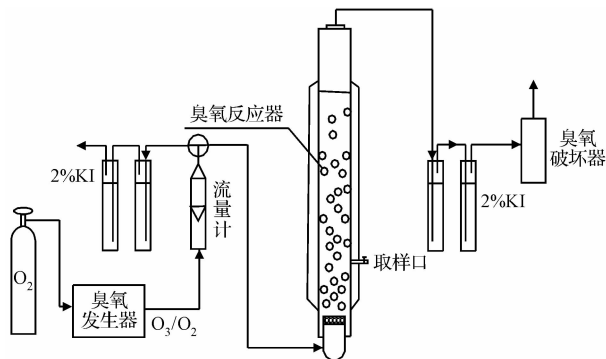


图1 实验装置工艺流程图

Fig. 1 Experimental set-up

1.2 实验材料

实验室所用溶液均用二次蒸馏水配制,所用试剂均为分析纯。TS-1 分子筛购置于上海卓悦化工科技有限公司。每次处理的水样为 100 mL,乙酸溶液的初始浓度为 100 mg/L。若无作特殊说明,所有实验均在室温下进行,反应溶液的初始 pH 为 2.8,臭氧化氧气的流量为 0.80 L/min,臭氧产量为 57.6 mg/min。在有关溶液 pH 的调整中,所用试剂为 1 mol/L 的 H_2SO_4 或 NaOH 溶液。

1.3 分析方法

溶液中乙酸根离子的浓度采用离子色谱仪 ICS-

1500 (美国, Dionex) 测定,分离柱型号: AS14,淋洗液为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 3.5 \text{ mmol/L} : 1 \text{ mmol/L}$,流速为 1 mL/min。pH 用 pH 精密酸度计测定。气相臭氧浓度采用碘量法测定^[15]。液相臭氧浓度采用靛蓝法测定^[16]。 H_2O_2 浓度采用草酸钛钾法测定^[17]。

2 实验结果与讨论

2.1 臭氧产量对乙酸降解效率的影响

图 2 为臭氧产量对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 降解乙酸效率的影响。在进气流量为 0.8 L/min 条件下,当臭氧产量超过 57.6 mg/min 后,体系降解乙酸的效率几乎接近。这说明在该臭氧产量下,乙酸的催化臭氧化降解反应处于化学反应控制状态。为了便于研究臭氧化过程的动力学特性,以下实验的进气流量均为 0.8 L/min,臭氧产量为 57.6 mg/min。

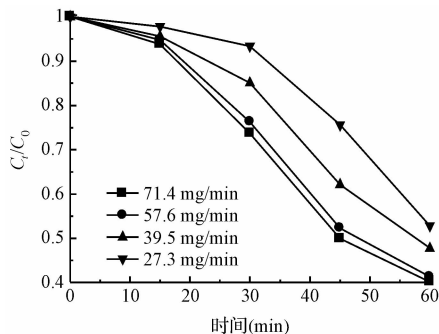


图2 臭氧产量对乙酸降解效率的影响

Fig. 2 Effect of amount of ozone production on degradation efficiency of acetic acid

2.2 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 体系降解乙酸的效率

在 pH 为 2.8 条件下 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 体系和其它不同组合对降解乙酸效率的影响如图 3 所示。结果表明, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{O}_3/\text{TS-1}$ 体系在 60 min 内对乙酸的降解效率分别只有 10.6% 和 10.2%, 而 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 体系的降解效率达到 58.7%。考虑到 TS-1 为粉末,特测试其吸附作用对乙酸的降解贡献,结果显示吸附作用的贡献只有 10.7%。可见 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 体系在酸性条件下有较好的催化臭氧化性能。

Ti^{4+} 在酸性及偏中性条件下可以与 H_2O_2 形成黄色的配合物^[18]。实验过程中过滤出的 TS-1 表面呈黄色,水样呈无色,说明水样不易受到污染。这应该是因为 H_2O_2 与 TS-1 中的 Ti^{4+} 反应在其孔道结构形成黄色配合物。在本实验条件下单独 H_2O_2 和 TS-1 均无法有效引发臭氧分解产生羟基自由基,将 TS-1 的色度变化与乙酸降解效率相关联可以推测,

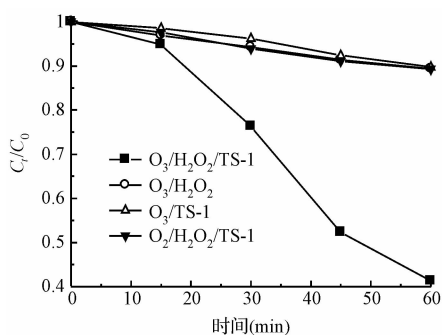


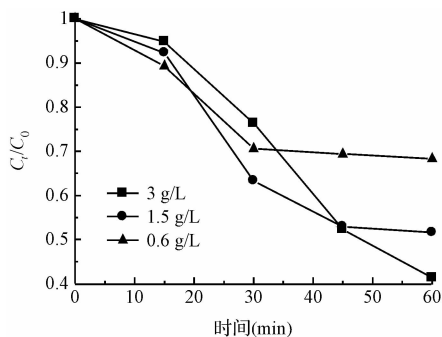
图 3 不同体系下对乙酸的去除效率

Fig. 3 Removal rates of acetic acid by different systems

黄色络合物可能是臭氧化效率提高的主导因素。另外,根据乙酸与臭氧及羟基自由基反应速率常数的大小对比^[2],乙酸也可用作定性分析体系是否形成羟基自由基的探针化合物。因此,乙酸降解效率提高的原因可能是黄色络合物引发臭氧分解产生了羟基自由基。

2.3 H_2O_2 投加量对乙酸降解效率的影响

在 TS-1 分子筛投加量为 5 g/L 条件下,不同 H_2O_2 浓度对 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 降解乙酸效率的影响如图 4 所示。过氧化氢投加量较少时,TS-1 表面有较浅黄色出现,到一定时间黄色消失,此时乙酸去除率明显停滞。当过氧化氢投加量较多时,反应过程中 TS-1 表面一直呈浅黄色,降解效率也较高。为了保证乙酸的去除率,在本实验条件下,过氧化氢的投加量为 3 g/L 时,可以保证在 60 min 内过氧化氢不被耗尽。

图 4 H_2O_2 投加量对乙酸降解效率的影响Fig. 4 Effect of H_2O_2 dosage on degradation efficiency of acetic acid

2.4 TS-1 投加量对乙酸降解效率的影响

在 H_2O_2 投加量为 3 g/L 条件下,TS-1 投加量对 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 降解乙酸效率的影响如图 5 所示。结果表明,随着 TS-1 投加量的增大, $O_3/H_2O_2/TS-1$ 降解乙酸效率明显提高。在 TS-1 投加量为 1 g/L

条件下,在前 30 min 内乙酸的降解速率较慢,而后 30 min 乙酸的降解速率加快,同样在其它两种情况下前 15 min 也有降解速率较慢的类似情况出现,这可能是由于在反应前期, H_2O_2 浓度较大处于过量状态,对于产生的羟基自由基产生了猝灭作用,导致前期乙酸降解较慢情况的出现。根据实验结果,以下实验中 TS-1 分子筛投加量均为 5 g/L。

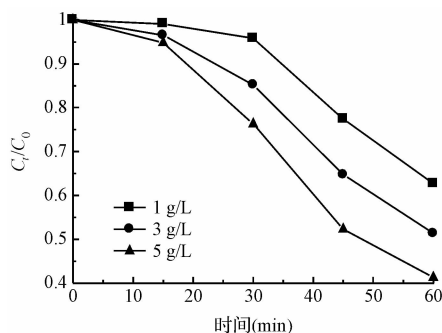


图 5 TS-1 投加量对乙酸去除效能的影响

Fig. 5 Effect of TS-1 dosage on removal rate of acetic acid

2.5 配合物对降解乙酸效率的影响

在 $pH < 1$ 和 pH 在 1 ~ 3 时过氧化氢和四价钛形成的黄色配合物的结构不同, $pH < 1$ 时,有色配离子是单核离子 $[Ti(O_2)OH(H_2O)_4]^+$,而 pH 在 1 ~ 3 时,单核离子缩聚为含 $Ti_2O_5^{2+}$ 单元的双核配离子^[18]。为分析形成的不同配合物对 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 降解乙酸效率的影响,对比了在 pH 为 0.8 和在 2.8 条件下 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 体系对乙酸的降解效率,结果如图 6 所示。结果显示溶液初始 pH 为 0.8 时,与 pH 为 2.8 时相比,乙酸的降解效率较低,仅为 19.8%。这说明此时过氧化氢和 Ti^{4+} 形成的黄色配合物在乙酸的降解过程中起到了重要作用。对于生成配合物结构的不同与乙酸的降解效率之间的对应关系,需要在后续工作中进行进一步深入研究。

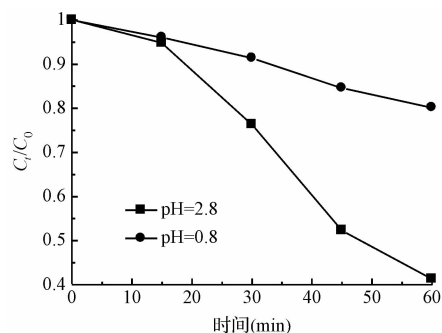


图 6 配合物对乙酸去除率的影响

Fig. 6 Effect of complexes on removal rate of acetic acid

2.6 O₃/H₂O₂/TS-1 体系的表观动力学

由图3可见, O₃/H₂O₂ 降解乙酸的动力学过程符合拟一级反应, 而在 O₃/H₂O₂/TS-1 降解乙酸过程中, 15 min 后过氧化氢淬灭作用降低后, 其动力学过程也可以用拟一级反应方程拟合, 拟合结果如图7所示。

根据参数 R_{ct} ($R_{ct} = \int C_{OH} dt / \int C_{O_3} dt$): 其大小代表了体系在一定时间内羟基自由基与臭氧的浓度比值^[19]的定义及公式(1)和(2), 经拟合和计算后可以得到两种情况下的 R_{ct} 值(如表1所示)。

$$\ln(C_t/C_0) = -k_{obs}t \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \ln(C_t/C_0) &= -\left(k_{O_3} \int_0^t C_{O_3} dt + k_{OH} \int_0^t C_{OH} dt\right) \\ &= -(k_{O_3} + R_{ct}k_{OH}) \int_0^t C_{O_3} dt \quad (2) \end{aligned}$$

式中, C_t 为 t 时刻有机物的浓度(mol/L); C_0 为有机物的初始浓度(mol/L); k_{obs} 为表观速率常数(s^{-1}); k_{O_3} 为臭氧与乙酸直接反应速率常数(L/(mol·s)); k_{OH} 为羟基自由基与乙酸反应速率常数(L/(mol·s)); C_{O_3} 为水中溶解臭氧浓度(mol/L); t 为反应时间(s)。其中 $k_{O_3-HAc} < 3 \times 10^{-5}$ L/(mol·s), $k_{OH-HAc} = 1.6 \times 10^7$ L/(mol·s)^[21], O₃/H₂O₂ 体系降解乙酸时液相臭氧浓度为 0.121 mmol/L, O₃/H₂O₂/TS-1 降解乙酸时平均液相臭氧浓度为 0.023 mmol/L。

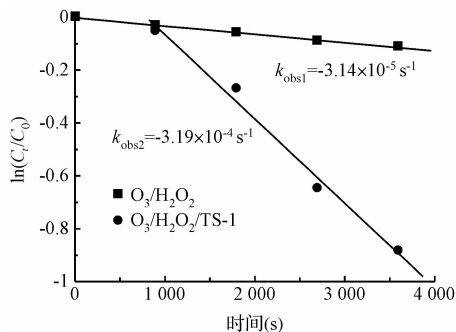


图7 O₃/H₂O₂ 及 O₃/H₂O₂/TS-1 降解乙酸表观速率常数 k_{obs} 的确定

Fig. 7 Determination of the k_{obs} s in degradation of acetic acid by O₃/H₂O₂ and O₃/H₂O₂/TS-1

表1 O₃/H₂O₂ 及 O₃/H₂O₂/TS-1 降解乙酸过程的 R_{ct}
Table 1 R_{ct} values in degradation of acetic acid by O₃/H₂O₂ and O₃/H₂O₂/TS-1

实验条件	$k_{obs} \times 10^5$ (s)	$R_{ct} \times 10^8$	相关性
O ₃ /H ₂ O ₂	3.14	1.62	0.996
O ₃ /H ₂ O ₂ /TS-1	31.89	86.69	0.983

由表1可知, O₃/H₂O₂/TS-1 体系的 R_{ct} 大于 O₃/H₂O₂ 体系, 表明 O₃/H₂O₂/TS-1 体系产生了更多的羟基自由基, 这个结果也与 2.2 中的乙酸降解效果相一致。

2.7 O₃/H₂O₂/TS-1 体系作用机理的探讨

为了深入探讨 O₃/H₂O₂/TS-1 体系降解乙酸的作用机理, 测定了在乙酸降解过程中过氧化氢和液相臭氧浓度的变化情况。图8为 O₃/H₂O₂/TS-1 体系降解乙酸过程中过氧化氢浓度与乙酸浓度变化的关系, 此图显示乙酸降解过程中过氧化氢的浓度变化与乙酸的浓度变化趋势近似吻合。考虑图4中过氧化氢加入量对降解乙酸效率的影响和对应实验过程中 TS-1 颜色变化, 推测过氧化氢与 TS-1 分子筛形成黄色配合物导致过氧化氢的消耗, 随后黄色配合物也被消耗分解。图3显示在无臭氧通入时乙酸的降解效率很低, 可以推测配合物的消耗可能与臭氧有关。

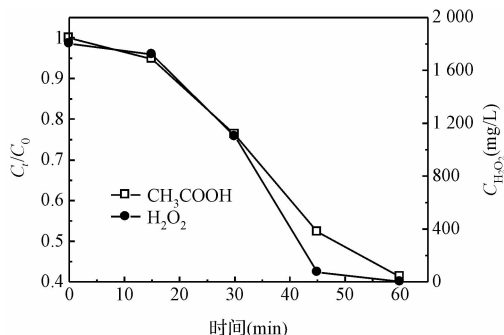


图8 乙酸降解过程中过氧化氢与乙酸浓度变化的关系
Fig. 8 Relationship between H₂O₂ and acetic acid concentration in acetic acid degradation

为了验证黄色配合物的消耗是否与臭氧有关, 测定了 O₃/H₂O₂/TS-1 体系降解乙酸过程中液相臭氧浓度与乙酸浓度变化的关系。结果如图9所示, 在 O₃/H₂O₂/TS-1 体系降解乙酸过程中, 溶解臭氧浓度的变化趋势与乙酸浓度的变化趋势正好相反, 随乙酸浓度的降低液相臭氧浓度增大。这可能是因为反应过程中过氧化氢与 TS-1 分子筛反应生成的黄色配合物可以通过与臭氧作用引发羟基自由基产生, 而配合物在生成羟基自由基的过程中被消耗掉, 随着时间变化配合物逐渐减少, 液相臭氧的浓度随之逐渐增大。

综上所述, 酸性条件下 O₃/H₂O₂/TS-1 体系的催化机制为 TS-1 分子筛中 Ti⁴⁺ 和 H₂O₂ 生成的配合物促进臭氧产生了羟基自由基, 从而达到降解效果, 具体反应机制可用下述反应式(3)~(6)表示:



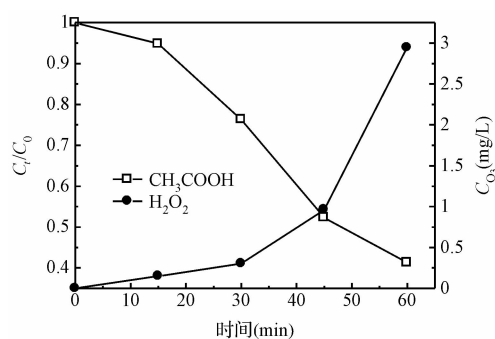
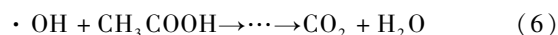


图 9 乙酸降解过程中液相臭氧与乙酸浓度变化的关系

Fig. 9 Relationship between O_3 in water and acetic acid concentration in acetic acid degradation



3 结 论

(1) 在酸性条件下, TS-1 加入能显著提高 O_3/H_2O_2 对乙酸的降解效率, 对 O_3/H_2O_2 体系是一个有益的补充, 这个结果对建立一个降解效率具有广普性的臭氧类高级氧化技术具有重要的意义。

(2) 相对法计算表明, O_3/H_2O_2 和 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 的 R_{ct} 分别为 1.62×10^{-8} 和 8.67×10^{-7} , 表明在酸性条件下 $O_3/H_2O_2/TS-1$ 体系能有效地产生更多的羟基自由基, 进而提高乙酸的去除率。

(3) 相关实验结果和现象相关联表明, 酸性条件下 TS-1 分子筛中 Ti^{4+} 与 H_2O_2 形成的黄色络合物促进了臭氧分解产生羟基自由基, 从而达到有效降解乙酸的目的。

参 考 文 献

- [1] Rosal R., Rodríguez A., Perdígón-Melón J. A., et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*, **2008**, 42(14): 3651-3658
- [2] Hoigne J., Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds. *Water Research*, **1983**, 17(2): 173-183
- [3] Duguet J. P., Bernazeau F., Mallevalle J. Removal of atrazine by ozone and ozone-hydrogen peroxide combinations in surface water. *Ozone Science & Engineering*, **1990**, 12(2): 195-197
- [4] Peyton G. R., Glaze W. H. Mechanism of photolytic ozonation. *ACS Symposium Series*, **1987**, 327(6): 76-88
- [5] Ma J., Graham N. J. D. Preliminary investigation of man-

ganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine. *Ozone Science & Engineering*, **1997**, 19(3): 227-240

- [6] Lanao M., Ormad M. P., Ibarz C., et al. Bactericidal effectiveness of O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/TiO_2 on clostridium perfringens. *Ozone Science & Engineering*, **2008**, 30(6): 431-438
- [7] Moussavi G., Yazdanbakhsh A., Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using $O_3/MgO/H_2O_2$ process integrated with the biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171(1-3): 907-913
- [8] Kurniawan T. A., Lo W. H., Chan G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 125(1): 35-57
- [9] Barbara K., Maria Z., Jacek N. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 46(4): 639-669
- [10] Beltrán F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R., et al. A TiO_2/Al_2O_3 catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 47(2): 101-109
- [11] Tong S. P., Xie D. M., Wei H., et al. Degradation of sulfosalicylic acid by O_3/UV , $O_3/TiO_2/UV$, and $O_3/VO/TiO_2$: A comparative study. *Ozone Science & Engineering*, **2005**, 27(3): 233-238
- [12] Ni C. H., Chen J. N., Yang P. Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. *Water Science and Technology*, **2003**, 47(1): 77-82
- [13] Notari B. Titanium silicalites. *Catalysis Today*, **1993**, 18(2): 163-172
- [14] Clerici M. G. Oxidation of saturated-hydrocarbons with hydrogen-peroxide, catalyzed by titanium silicalite. *Applied Catalysis*, **1991**, 68(1-2): 249-261
- [15] Pires M., Carvalho L. R. F. An artifact in air carbonyls sampling using C_{18} DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta*, **1998**, 367(1-3): 223-231
- [16] Bader H., Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*, **1981**, 15(4): 449-456
- [17] Sella R. M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate. *Analyt*, **1980**, 105: 950-954
- [18] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, **1994**
- [19] Elovitz M. S., Von G. U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes I: The R_{ct} concept. *Ozone Science & Engineering*, **1999**, 21(3): 239-260