

# 改性黄铁矿烧渣催化臭氧氧化水中活性黑 5

何宏平<sup>1</sup>, 吴德礼<sup>1</sup>, 马鲁铭<sup>1</sup>, 吕亚平<sup>2</sup>

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 普莱克斯(中国)投资有限公司, 上海 201204)

**摘要:** 采用优化的浸渍法制备负载铈的黄铁矿烧渣(Ce-PyC)以提高黄铁矿烧渣的臭氧氧化催化活性. 研究表明, pH 在 3 ~ 10 范围内, O<sub>3</sub>/Ce-PyC 体系对 TOC 去除率均维持在 80 % 左右, 反应速率常数相比于单独臭氧氧化提高 7.22 倍, 克服了传统臭氧氧化对有机污染物矿化率低, 反应受 pH 影响大的局限性. 催化剂性质稳定, 重复利用 3 次后 TOC 去除率仍在 75 % 以上. 表面羟基是 PyC 催化活性的关键, 负载 Ce 后其催化活性显著增强, 能够促进 O<sub>3</sub> 分解生成 HO· 而加速水中有机物的矿化.

**关键词:** 黄铁矿烧渣; Ce-PyC; 催化臭氧氧化; 染料废水  
**中图分类号:** X793 **文献标志码:** A

## Ozonation of Aqueous Reactive Black 5 Catalyzed by Modified PyC

HE Hongping<sup>1</sup>, WU Deli<sup>1</sup>, MA Luming<sup>1</sup>, LV Yaping<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Praxair (China) Investment Co. Ltd., Shanghai 201204, China)

**Abstract:** Pyrite Cinder (PyC) supported Ce by optimized incipient wetness impregnation was prepared to enhance the catalytic activity of PyC in ozonation. TOC removal efficiency of O<sub>3</sub>/Ce-PyC was kept at about 80 % in the pH range of 3 to 10 in the degradation of aqueous Reactive Black 5 (RB5) which was quite different from the case of traditional ozonation. The kinetic analysis showed that the TOC removal rate constant of O<sub>3</sub>/Ce-PyC was 7.22 times higher than that of O<sub>3</sub> alone in the degradation of RB5. Moreover, the fact that more than 75 % of TOC removal efficiency while the catalyst was reused for the third time indicated stable catalytic activity of Ce-PyC. Surface hydroxyl groups were the key to catalytic activity of PyC while supported Ce enhanced its catalytic activity for its effectiveness in decomposing O<sub>3</sub> into HO·. Ce-PyC showed its potential application value in wastewater treatment considering the low cost.

**Key words:** PyC; Ce-PyC; catalytic ozonation; dyeing wastewater

随着染料合成技术的进步,越来越多的新型染料被应用于纺织印染业. 以偶氮键(N=N)为特征的偶氮染料在纺织品着色中应用最为广泛<sup>[1]</sup>,但在染色过程中有 10%~15%的染料损失会直接进入污水处理系统<sup>[2]</sup>. 虽然生物处理法成本低廉,但是对染料中分子复杂的苯环结构的处理效果很不理想,特别是对于深度处理,传统生物方法无能为力<sup>[3]</sup>.

催化臭氧氧化以其强氧化性和较好的可操作性,被广泛应用于对各种难降解有机污染物的处理<sup>[4-6]</sup>. 与均相催化臭氧氧化相比,除了能更加高效地分解 O<sub>3</sub> 产生 HO· 外,非均相催化臭氧氧化的反应过程中仅有少量的金属离子溶出,很少或基本不存在金属离子的二次污染,而且性能稳定的非均相催化剂能够重复利用. 因此,近年来催化臭氧氧化主要集中于非均相催化臭氧氧化,其核心之一即寻找高效稳定的固相催化剂,比如活性炭<sup>[4]</sup>、金属氧化物<sup>[5]</sup>和负载型催化剂<sup>[7]</sup>及其改性方法. 负载型催化剂中负载金属离子与载体间存在协同作用,Ce 是臭氧氧化的有效催化剂,负载 Ce 后能够显著地提高负载型催化剂的催化活性<sup>[6]</sup>. 铁氧化物、锰氧化物等金属氧化物被广泛用于催化臭氧反应,取得了较好的效果<sup>[5,7-8]</sup>. 黄铁矿烧渣(PyC)是利用黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)焙烧法生产硫酸时产生的化工废渣,其主要物相组成为铁氧化物,并含有少量的锰、镍、铝、钙、镁等其他金属氧化物,预计对于臭氧具有较好的催化效果,但利用 PyC 催化臭氧的反应还未见报道. 本文以 RB5 (活性黑 5)模拟染料废水为处理对象,研究以负载 Ce 前后的 PyC 为催化剂催化臭氧氧化降解有机污染物的可行性.

收稿日期: 2014-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(41172210)

第一作者: 何宏平(1990—),男,博士生,主要研究方向为矿物的环境性能和废水处理. E-mail: hehongpingtj@yeah.net

通讯作者: 吴德礼(1977—),男,副教授,工学博士,主要研究方向为铁及其矿物的环境性能和废水处理. E-mail: wudeli@tongji.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与材料

主要试剂: NaOH, 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , KI,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯);工业级可溶性淀粉,活性黑 5(RB5)(国药集团);工业级高纯氧(上海春雨气体)等. 主要材料为黄铁矿烧渣(PyC),颗粒比较均匀,200目以下约占70%,黑褐色,来源于江苏某化工厂,其XRD(X射线衍射)图如图1所示. PyC中含Fe质量分数为55.8%,主要以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在, $\text{SiO}_2$ 的含量也较多,且含有少量的Ca, Mg, Al, Mn等其他金属氧化物.

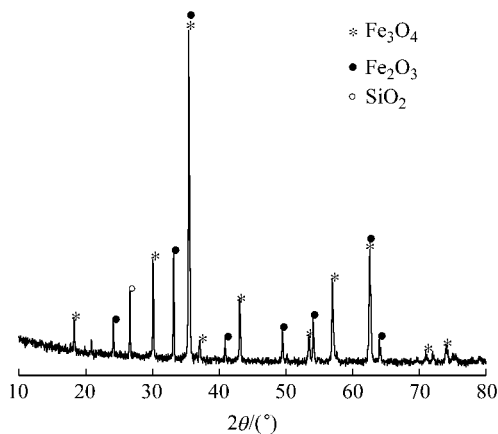


图 1 PyC 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of PyC

### 1.2 改性黄铁矿烧渣制备方法

负载铈改性催化剂的制备采用浸渍法. 将过 100 目筛去除大颗粒的 PyC 颗粒用超纯水清洗 3 次;再将洗净后的烧渣(10 g)加入到含有  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 1 L) 溶液中缓慢搅拌浸渍 12 h;此后,沉淀分离,将在  $80^\circ\text{C}$  下烘干的沉淀物于  $600^\circ\text{C}$  焙烧 6 h,冷却后即得负载铈改性的黄铁矿烧渣(Ce-PyC).

### 1.3 实验方法和分析方法

实验方法:反应器为圆柱形有机玻璃柱,有效容积为 2.2 L,实验前将反应器用去离子水清洗数次,臭氧的产生源气体为工业级高纯氧,臭氧与氧气的混合气体用布于反应器底部的曝气滤头 RB5 分散. 废水采用在实验室自行配制的模拟废水,取 2 L( $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )RB5 废水加入到反应器中,加入一定量的 Ce-PyC 或 PyC 作为催化剂,待臭氧发生器臭氧产生量稳定后通入  $\text{O}_3$ ,臭氧的稳定通入量为  $5 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ ,用机械搅拌使溶液、催化剂和臭氧混合均匀. 按不同的时间间隔取样,水样经离心分离可能悬浮

的固体后分析污染物浓度、废水 TOC 以及 pH 等.

分析方法:PyC 的称量用电子天平(PM 400, Mettler),比表面积用比表面积仪测定(JW-BF270, JW),RB5(包括原染料废水,特征波长 595 nm)稀释 5 倍用紫外可见分光光度计法测定(TU-1810, Persee),废水的 pH 用 pH 计测定(pH-2s, Hach),废水中 TOC 用总有机碳分析仪测定(TOC-L CPHCN 200, Shimadzu),PyC 的 XRD 图用 X 射线衍射仪获得(D 8 Advance X-ray Spectrometer, Bruker),采用碘量法测  $\text{O}_3$  浓度,溶出的金属离子用 ICP 方法测定(Agilent 720 ES, Agilent).

## 2 结果与讨论

### 2.1 PyC 负载 Ce 工艺条件优化及性能表征

#### 2.1.1 PyC 负载 Ce 工艺条件优化

Ce-PyC 催化剂的制备采用初湿含浸法,对浸渍时间、煅烧时间和煅烧温度等关键因素进行了优化,见表 1. 可以看出,PyC 负载 Ce 最佳的工艺条件为:浸渍时间 4 h,煅烧时间 6 h,煅烧温度  $600^\circ\text{C}$ .

表 1 PyC 负载 Ce 工艺条件优化

Tab.1 Process conditions optimization of Ce-PyC

催化剂	煅烧温度/ $^\circ\text{C}$	浸渍时间/h	煅烧时间/h	TOC 去除率/%
c-1	500	24	6	78.0
c-2	700	24	6	74.0
c-3	600	24	6	81.3
c-4	600	16	6	79.6
c-5	600	12	6	81.2
c-6	600	8	6	78.2
c-7	600	4	6	83.3
c-8	600	4	8	83.2
c-9	600	4	5	64.0
c-10	600	4	4	76.6

#### 2.1.2 PyC 和 Ce-PyC 性能表征

图 2,3 分别是 PyC 和 Ce-PyC 的 SEM(扫描电子显微镜)照片和 EDS(X 射线能谱仪)元素分析图. PyC 与 Ce-PyC 呈现出了不同的表面形态. PyC 表面多呈现不规则的片状且稀疏地分布有针状的细小颗粒,而 Ce-PyC 表面多呈圆形或椭圆形细小颗粒,且分布均匀,可能是因为高温下金属氧化物的形貌改变以及 PyC 表面沉积了 Ce 氧化物所致. 对 PyC 和 Ce-PyC 的 EDS 元素分析表明,检测到 PyC 表面 Ce 元素的存在,证明 Ce 能有效地负载于 PyC 的表面. 由于 PyC 在煅烧过程中表面氧化,使得改性后 Ce-PyC 的氧元素相对含量明显增加.

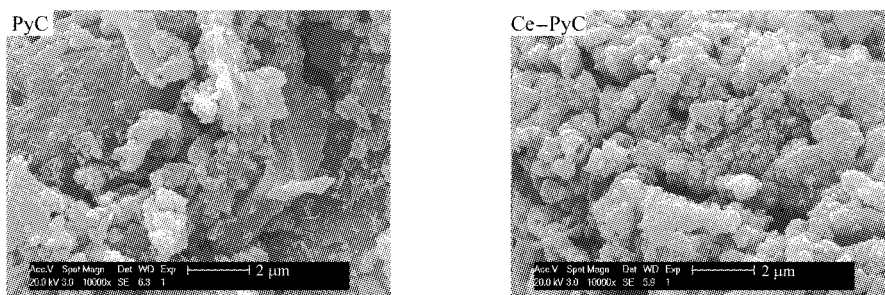


图 2 PyC 与 Ce-PyC 的 SEM 扫描图  
Fig.2 SEM images of PyC and Ce-PyC

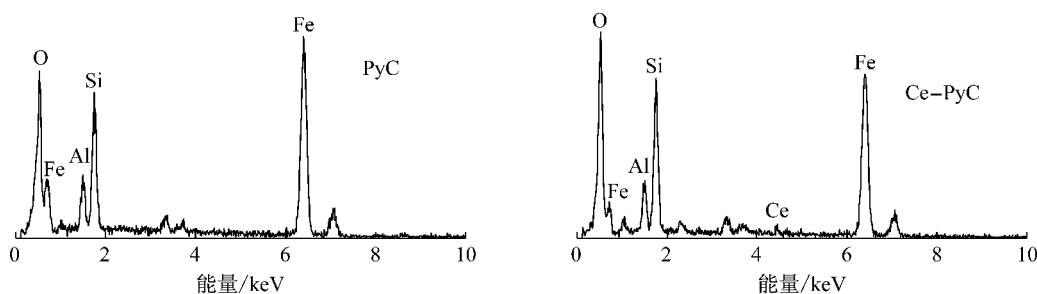


图 3 PyC 与 Ce-PyC EDS 元素分析图  
Fig.3 EDS analysis of PyC and Ce-PyC

催化剂表面特性是决定催化剂催化活性的关键影响因素之一,一方面催化剂表面的质子转移会引起水溶液 pH 的变化,另一方面固体催化剂能够直接引发溶解性臭氧的分解<sup>[9]</sup>.用 Zeta 电位表征 PyC 负载 Ce 前后的表面酸碱性(图 4),可以看出,PyC 与 Ce-PyC 的零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )分别为  $\text{pH} = 6.97$  和  $7.63$ ,PyC 负载 Ce 改变了催化剂表面的酸碱性,这将会显著地影响黄铁矿烧渣的催化活性.

用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法分别测试了 PyC 和 Ce-PyC 的比表面积  $A_{\text{BET}}$ (表 2). 负载 Ce 降低了 PyC 的比表面积,这可能是因为煅烧引起 PyC 表面的侵蚀和坍塌,同时负载于表面的 Ce 氧化物也会覆盖表面孔道和缝隙从而导致 PyC 比表面积降低.绝大多数的负载型催化剂经负载后比表面积均有所降低,如  $\text{MnO}_x/\text{GAC}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup> 等.此外,测定了 PyC 负载 Ce 前后的饱和磁化强度  $M_s$ (表 2).PyC 的饱和磁化强度在负载 Ce 后有明显的降低,主要是因为有氧条件下的高温煅烧将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,但是 Ce-PyC 的磁性和密度能够足以保证其固液分离.

## 2.2 负载 Ce 对 PyC 催化性能的影响

Ce 及其氧化物对臭氧氧化去除污染物具有较好的催化作用<sup>[11]</sup>.因此,为了证实 Ce 是 Ce-PyC 催化活性提高的关键因素,还制备了不添加 Ce 的改性烧渣(m-PyC),其浸渍时间、煅烧时间和煅烧温度均

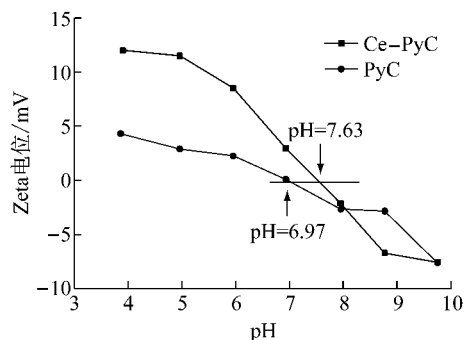


图 4 PyC 和 Ce-PyC 的 Zeta 电位  
Fig.4 Zeta potential of PyC and Ce-PyC

表 2 PyC 负载 Ce 前后比表面积及饱和磁化强度

催化剂	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$M_s/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
PyC	6.0	19.1
Ce-PyC	1.4	3.2

和 Ce-PyC 制备工艺条件一致,只是浸渍液采用等量超纯水.

分别研究了 PyC, Ce-PyC 和 m-PyC 的催化臭氧氧化效果.如图 5 所示,3 种催化剂都能提高臭氧的氧化效果.  $\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$  催化剂的效果最好,对 TOC 的去除率比单独  $\text{O}_3$  体系提高了 40.0%,比  $\text{O}_3/\text{PyC}$  体系提高了 22.6%;但是  $\text{O}_3/\text{m-PyC}$  的催化效果与  $\text{O}_3/\text{PyC}$  相差不多,没有明显提高,说明负载 Ce 对于 PyC 催化性能提高起了重要作用,Ce 是 Ce-PyC 较之于 PyC 催化活性显著提高的关键.

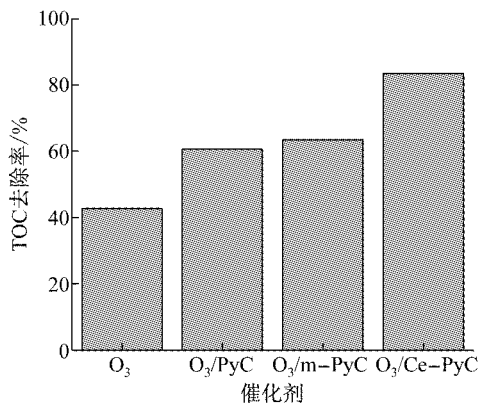


图 5 PyC 经不同改性处理后对臭氧氧化的催化效果

Fig.5 Catalytic effect of PyC after different modifications

### 2.3 Ce-PyC 投加量的影响

Ce-PyC 主要通过其中所含的有效成分对臭氧氧化起到催化作用, 所以其投加量会影响催化效率. 为此研究了 pH 为 7 时不同 Ce-PyC 投加量对处理效果的影响(图 6). Ce-PyC 投加量从  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至  $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其 TOC 去除率从 63.15% 提高至 83.26%, 但是当其增加至  $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TOC 去除率降低至 70.43%. 此外, 经过 2 h 的反应后 O<sub>3</sub>/Ce-PyC 体系  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  投加量 TOC 去除效果优于  $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  投加量. 加入的固体催化剂一方面促进 O<sub>3</sub> 分解产生 HO·, 另一方面可能也会消耗产生的 HO·. 随着催化剂投加量的增加, 其体系中消耗 HO· 的能力也随之增强, 从而降低体系矿化有机物的能力. 因此确定  $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Ce-PyC 为最佳投加量.

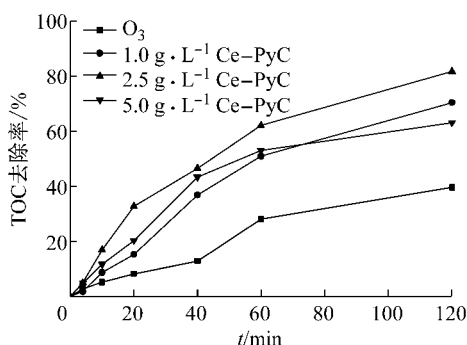
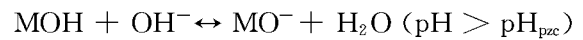
图 6 投加量对 O<sub>3</sub>/Ce-PyC 体系矿化效果的影响

Fig.6 Effect of Ce-PyC dosage on mineralization

### 2.4 pH 的影响

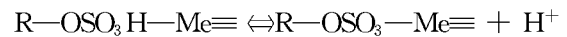
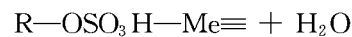
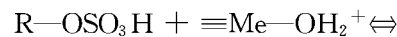
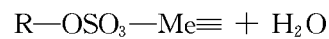
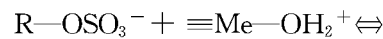
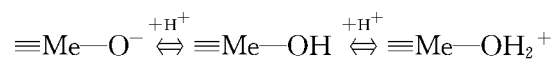
pH 是 O<sub>3</sub> 分解过程最为重要的影响因素之一. 水中的 OH<sup>-</sup> 会引发 O<sub>3</sub> 的分解, 水中 pH 的升高会提高 O<sub>3</sub> 分解的速率, 从而促进 HO· 的产生, 同时

水溶液 pH 也会显著地影响催化剂的表面带电特性<sup>[12]</sup>:



当  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  时催化剂表面趋于质子化, 带正电; 当  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  时催化剂表面趋于去质子化, 带负电.

RB5 分子带有 4 个磺酸基和 1 个氨基, 不同的 pH 水溶液不仅会影响其平衡状态, 也会影响 Ce-PyC 的表面带电特性, 进而影响催化剂与染料分子的接触反应<sup>[13]</sup>:



因此, 开展了催化剂投加量为  $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时不同初始 pH 染料废水降解效果研究(图 7, 图 7 纵坐标中  $c_0$  为 RB5 染料初始浓度,  $c$  为 RB5 染料浓度). O<sub>3</sub>/Ce-PyC 在 pH 为 3.0, 4.0, 5.5, 7.0, 10.0 这 5 种条件下均维持着高效稳定的脱色效果; 而且 pH 并未对 O<sub>3</sub>/Ce-PyC 处理 RB5 废水的矿化产生明显的影响, TOC 去除率在 3~10 的 pH 范围内均维持在 80% 左右. 因此, 可以认为 Ce-PyC 对臭氧氧化在较广的 pH 范围内均维持着稳定高效的催化活性, 其高效地促进 O<sub>3</sub> 分解产生 HO·, 从而加速水溶液中有机物的矿化. 相关研究表明, 初始 pH 对目标污染物去除和体系矿化效果均有明显的影响, 认为 pH 的升高有利于污染物的矿化, 低 pH 条件下臭氧分子有选择地与有机物分子反应, 而高 pH 有利于臭氧分解产生无选择性的 HO·<sup>[14]</sup>; 也有研究发现最优的 pH 并不是越高越好, Liu 等<sup>[15]</sup> 发现 6.8 为一种 Fe-Cu-O 催化剂催化臭氧氧化降解酸性红 B 的最佳 pH. 但是基本不受 pH 影响的非均相催化臭氧氧化体系未见报道, 因此, 这也是 Ce-PyC 催化臭氧氧化的最大特色和优势, 克服了传统催化臭氧氧化受 pH 影响大的局限和不足, 但其反应机制仍需要进一步深入研究.

### 2.5 Ce-PyC 的重复利用

Ce-PyC 的制备方法是将在含有 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的水溶液中浸渍然后高温煅烧, 因此 Ce, Fe, Mn 等金属离子可能会在反应中从催化剂表面溶出, 从而降低 Ce-PyC 的催化活性, 缩短催化剂的使用寿命.

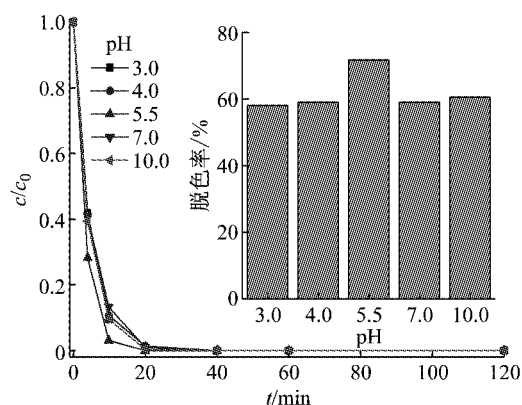


图 7 pH 对 Ce-PyC 催化臭氧氧化处理效果的影响  
Fig. 7 Effect of pH on catalytic ozonation

为了评价催化剂的稳定性,进行了离子溶出测试实验和催化剂的多次重复利用实验.经检测,反应后溶液中常见金属离子如 Ce, Fe, Mn 的质量浓度均低于仪器的检测线( $4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),从离子溶出的角度可以认为 Ce-PyC 性能较稳定.

实验中 Ce-PyC 重复利用了 6 次(图 8),每次利用后的 Ce-PyC 经  $80^\circ\text{C}$  烘干后备用.重复利用 3 次后 Ce-PyC 催化活性有稍许的降低,具体表现为 TOC 去除率从第 1 次的 83.26% 降低至第 3 次的 75.10%,但是从第 3 次开始体系的 TOC 去除率一直在 75% 左右,基本保持不变. Ce-PyC 催化性能的降低一部分可能是因为重复利用后催化剂表面性能的改变,也可能是因为催化剂表面金属离子的部分损失,尤其是负载的 Ce 离子,其在 PyC 表面的负载量很少,溶出的量也很少,但是其对 Ce-PyC 的催化活性是至关重要的.

### 3 $\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$ 去除 RB5 机理及反应动力学

#### 3.1 $\text{HO}\cdot$ 产生机理探讨

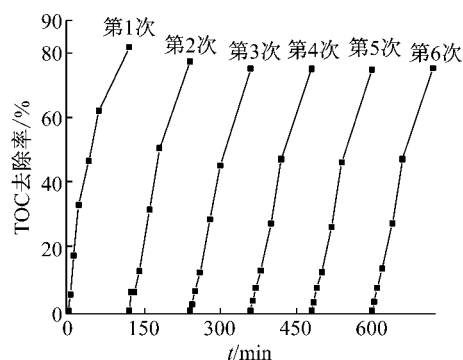


图 8 Ce-PyC 重复利用的催化性能  
Fig. 8 Stability of Ce-PyC catalytic activity

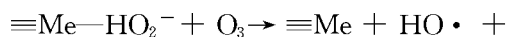
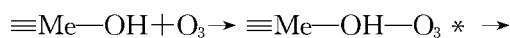
虽然有研究提出非均相催化臭氧氧化的其他机理,如酸性或偏酸性条件下小分子有机酸与金属氧化物表面络合,络合态的有机物因易于被臭氧分子直接氧化而去除<sup>[6]</sup>.利用非极性表面对弱极性有机物和臭氧分子同时富集的特性,提高表面直接氧化的速度.但是绝大多数的非均相催化臭氧氧化遵循  $\text{HO}\cdot$  产生机理<sup>[14-16]</sup>.本文 PyC 负载 Ce 后能够提高催化臭氧矿化 RB5 的效率,其关键就在于强化了  $\text{O}_3$  分解产生  $\text{HO}\cdot$ .染料降解的中间产物如乙酸很难被臭氧直接氧化<sup>[17]</sup>(在  $\text{pH} > 5$  时,反应速率常数  $k < 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),但是  $\text{HO}\cdot$  与乙酸的反应速率常数高达  $10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[18]</sup>.

由于表面带点电荷并未平衡,水中的金属类氧化物会强烈吸附水分子<sup>[19]</sup>,吸附的水分子会发生如下电离:



电离后会在催化剂表面形成表面羟基,表面羟基在水/氧化物表面与溶解  $\text{O}_3$  分子作用生成的自由基能够在氧化物表面和水溶液中引起一系列的链式反应,最终导致  $\text{HO}\cdot$  的生成<sup>[11]</sup>. Zhang 等<sup>[20]</sup>已经通过研究证实了表面羟基在催化臭氧氧化去除硝基苯过程中的重要性.马军等<sup>[21]</sup>也进行了羟基氧化铁催化臭氧分解的机理研究,他们认为羟基氧化铁可以催化臭氧分解产生羟基自由基,氧化物的表面羟基自由基是直接接触水中  $\text{O}_3$  分子的表面物种.

有关水合氧化铁催化  $\text{O}_3$  分子分解产生  $\text{HO}\cdot$  的机理如下式所示<sup>[8,22]</sup>:

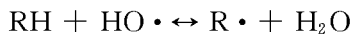


从 2.2 得知,PyC 对臭氧氧化去除 RB5 也具有

较为显著的催化效果,因此可以借鉴上述  $\text{HO}\cdot$  的生成机理。

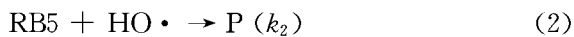
国内外已有关于 Ce 增强固体催化剂催化性能的研究. Carl 等<sup>[11]</sup>开展了 Ce 以及 Ce 与其他金属氧化物复合催化剂对臭氧氧化催化性能的研究,他们认为  $\text{Ce}^{3+}$  是催化剂催化性能的关键,  $\text{Ce}^{3+}$  能有效地促进  $\text{HO}\cdot$  的生成,催化剂含有的  $\text{Ce}^{3+}$  量越多,催化剂催化性能越高. Alexandra 等<sup>[23]</sup>研究并分析了负载有 Ce 的活性炭对臭氧氧化处理乙酸和苯胺的催化机理,他们同样认为  $\text{Ce}^{3+}$  负载量是影响催化剂催化性能的最主要因素,但同时催化剂比表面积和金属氧化物颗粒直径也对负载 Ce 的活性炭催化性能产生一定的影响。

产生的  $\text{HO}\cdot$  将会和水中的有机物发生如下的链式反应<sup>[24]</sup>:



### 3.2 催化臭氧氧化去除 RB5 反应动力学机理

$\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$  体系去除 RB5 的机理包括  $\text{O}_3$  分子的直接氧化和  $\text{O}_3$  分解产生  $\text{HO}\cdot$  的间接氧化,因此 RB5 染料溶液的脱色可以通过下式表示<sup>[4]</sup>:



RB5 染料去除情况可以通过下列准一级反应

动力学方程表示:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_{\text{O}_3} c + k_2 c_{\text{HO}\cdot} c \quad (3)$$

式中:  $c_{\text{O}_3}$  为溶解性  $\text{O}_3$  的浓度;  $c_{\text{HO}\cdot}$  为生成的  $\text{HO}\cdot$  浓度;  $k_1$  为 RB5 分子和  $\text{O}_3$  分子的反应速率常数;  $k_2$  为 RB5 分子和  $\text{HO}\cdot$  的反应速率常数. 此时, 等式 (3) 可以通过下列等式表示:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (4)$$

式中:  $c_0$  为 RB5 染料初始浓度,  $k = k_1 c_{\text{O}_3} + k_2 c_{\text{HO}\cdot}$ .

类似地, TOC 去除情况也可以通过下式表示:

$$\ln \frac{T_0}{T} = k't$$

式中:  $T_0$  为 RB5 染料初始 TOC 大小;  $k' = k'_1 c_{\text{O}_3} + k'_2 c_{\text{HO}\cdot}$ .

从表 3 可以看出,  $\text{O}_3/\text{PyC}$ ,  $\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$  催化臭氧体系对 RB5 去除速率常数分别是  $\text{O}_3$  单独氧化的 1.40 和 1.65 倍; 但  $\text{O}_3/\text{PyC}$ ,  $\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$  催化体系对 TOC 去除速率常数分别是  $\text{O}_3$  单独氧化的 4.44 和 7.22 倍, 表明 PyC 和 Ce-PyC 对提高有机污染物矿化率具有重要的作用. 特别是 Ce-PyC 展现了更高的催化活性, 能明显提高臭氧氧化处理废水过程中 TOC 的去除, 克服了传统的单独臭氧氧化对污染物矿化率低的问题, 对于废水深度处理具有优势, 能拓展臭氧氧化的应用。

表 3 臭氧氧化 RB5 的准一级反应动力学常数

Tab.3 Pseudo-first-order kinetics of ozonation and catalytic ozonation

因素	$k/\text{min}^{-1}$			$R^2$		
	$\text{O}_3$	$\text{O}_3/\text{PyC}$	$\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$	$\text{O}_3$	$\text{O}_3/\text{PyC}$	$\text{O}_3/\text{Ce-PyC}$
$c$	0.20	0.28	0.33	0.99	0.99	0.99
TOC	0.0018	0.0080	0.0130	0.91	0.90	0.98

## 4 结论

采用初湿含浸法制备了负载 Ce 的 PyC 作为非均相臭氧氧化的催化剂, 通过工艺优化, 确定了催化剂制备的最优条件. 所制备的 Ce-PyC 具有优良的催化臭氧效果, 特别是对于有机物的矿化率, 对 TOC 的去除速率比单独臭氧提高 7.22 倍, 比未改性的 PyC 提高 4.44 倍. 而且在 pH 为 3.0 ~ 10.0 的范围内 Ce-PyC 均能保持稳定高效的催化活性, TOC 去除率均维持在 80% 左右. 解决了臭氧氧化受 pH 影响大的问题, 是该催化剂的最大特色。

催化剂性质稳定, 重复利用 6 次后 Ce-PyC 的

催化活性没有明显的降低, 可以重复使用. 机理分析表明 PyC 表面的羟基官能团和负载的 Ce 是 Ce-PyC 催化活性提高的关键。

PyC 是一种化工废渣, 价廉易得, 未经处理的 PyC 对臭氧氧化具有较好的催化性能, 而且经简单改性形成的 Ce-PyC, 其催化性能大大提高. 以 PyC 为催化剂的催化臭氧氧化技术具有明显的技术经济优势, 通过进一步反应条件优化和机理研究有望开发成具有应用前景的新型催化臭氧氧化技术。

### 参考文献:

- [1] Wu J, Wang T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch

- reactor [J]. *Water Research*, 2001, 35(4): 1093.
- [2] Gao M, Zeng Z, Sun B, *et al.* Ozonation of azo dye acid red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: decolorization and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(2): 190.
- [3] Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 1.
- [4] Guzman-Perez C A, Soltan J, Robertson J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(1): 8.
- [5] Beltrán F J, Rivas F J. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Water Research*, 2005, 39(15): 3553.
- [6] Zhang T, Li W W, Croué J. Catalytic ozonation of oxalate with a cerium supported palladium oxide: an efficient degradation not relying on hydroxyl radical oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(21): 9339.
- [7] Sui M H, Liu J, Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxides (MnO<sub>x</sub>/MCM-41) catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1): 195.
- [8] Zhao L, Ma J, Sun Z Z. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3-4): 326.
- [9] Stumm W, Morgan J J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters* [M]. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1981.
- [10] Beltran F R, Monterodeespinoza F. A TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(2): 101.
- [11] Carla A O, José J M, Manuel F R, *et al.* Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200-202: 499.
- [12] Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1992.
- [13] Avramescu S M, Mihalache N, Bradu C, *et al.* Catalytic ozonation of acid red 88 from aqueous solutions [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 129(3-4): 273.
- [14] Martins R C, Quinta-Ferreira R M. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn-Ce-O catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 90(1-2): 268.
- [15] Liu X Y, Zhou Z M, Jing G H, *et al.* Catalytic ozonation of acid red B in aqueous solution over a Fe-Cu-O catalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 115(2): 129.
- [16] Erol F, Özbelge T A. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139(2): 272.
- [17] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 185.
- [18] Getoff N, Schwörer F, Markovic V M. Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75(3): 749.
- [19] Joseph Y, Ranke W, Weiss W. Water on FeO(111) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111): adsorption behavior on different surface terminations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(14): 3224.
- [20] Zhang T, Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 279(1): 82.
- [21] 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨 [J]. *环境科学*, 2005, 26(2): 78.
- MA Jun, ZHANG Tao, CHEN Zhonglin, *et al.* The mechanism of ozone decomposition and trace nitrobenzene ozonation catalyzed by ferric hydroxide [J]. *Environmental Science-China*, 2005, 26(2): 78.
- [22] Gunten U V. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1443.
- [23] Alexandra G, Joaquín S, Enrique V R, *et al.* Highly dispersed ceria on activated carbon for the catalyzed ozonation of organic pollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113-114: 308.
- [24] Anaíd C Q, Carlos B D, Gabriela R, *et al.* Wastewater ozonation catalyzed by iron [J]. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2011, 50(5): 2488.