

综述与专论

# 催化臭氧化技术在水处理中研究进展

程星星,王 郑,黄 新,仲米贵

(南京林业大学土木工程学院,江苏 南京 210037)

**摘要:** 催化臭氧化利用反应过程中产生的大量强氧化性羟基自由基来氧化分解水中有机物,能够在常温常压下将那些难以被臭氧单独氧化或降解的有机物氧化。相比于单独臭氧化,它更加经济,安全,同时提高了臭氧的利用率与氧化能力。笔者综述了目前国内外催化臭氧化技术在水处理中的研究进展,以期能为理论研究和工程实践提供指导。

**关键词:** 催化臭氧化;水处理;催化剂;研究进展

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)06-0001-04

## RESEARCH PROGRESS OF CATALYTIC OZONATION IN WATER TREATMENT

CHENG Xing-xing, WANG Zheng, HUANG Xin, ZHONG Mi-gui

(College of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Catalytic ozonation achieves oxidation and decomposition of organic matter in water with a large number of strong oxidizing hydroxyl free radicals produced during the reaction. Organic matter which is difficult to be separated by ozone oxidation or degradation under normal temperature and pressure can be oxidized using catalytic ozonation. Compared to ozonation alone, it is more economic and safe, at the same time, it can improve the efficiency and oxidation capacity of ozone. The author reviews the research progress about catalytic ozonation technology in water treatment at home and abroad, so as to provide directions for its theory research and engineering practice.

**Key words:** Catalytic Ozonation; Water Treatment; Catalyst; Research Progress.

催化臭氧化利用反应过程中产生大量的强氧化性羟基自由基氧化分解水中污染物质<sup>[1-3]</sup>。催化臭氧化对于那些在水中化学结构复杂、难以被生物降解的有机物(持久性有机物、内分泌干扰物、三致物)有很好的去除效果<sup>[4]</sup>。催化臭氧化可分为两类:利用溶液中金属(离子)的均相催化臭氧化和固态金属、金属氧化物和负载在载体上金属或金属氧化物的非均相催化臭氧化<sup>[5]</sup>。催化臭氧化技术将臭氧的强氧化性和催化剂的吸附性和催化性

有机结合,有效解决水处理中有机物降解不完全的问题<sup>[6]</sup>。笔者从催化剂的角度,综述了目前国内外对催化臭氧化的研究进展,以期能为理论研究和工程实践提供指导。

### 1 均相催化剂在水处理中的应用

催化剂和反应物同处于一相,没有相界存在而进行的反应,称为均相催化作用,能起均相催化作用的催化剂为均相催化剂。研究发现,均相金属催化臭氧化主要按 2 种机理反应:①金属离子促进臭氧分解,然后生成·OH,利用高活性的·OH 氧化有机物;②金属离子和有机物络合,然后最终被臭氧氧化。均相催化臭氧化所使用的催化剂一般为过渡金属,过渡元素具有易转移的电子,因此很

收稿日期:2017-05-10

基金项目:江苏省高校自然科学基金基础研究项目资助(12KJB560004);住房和城乡建设部科学技术项目(2011-K7-2);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

第一作者简介:程星星(1991-),硕士研究生。

容易发生电子的传递过程,因此具有较好的氧化还原的催化性能<sup>[7]</sup>,如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等<sup>[8]</sup>。

### 1.1 均相催化剂 $\text{Fe}^{2+}$

金鑫等<sup>[9]</sup>人通过五氯酚(PCP)的  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$  催化氧化实验研究了其臭氧氧化特性,结果表明,PCP在反应 5 min 后几乎可以完全分解,但是 TOC 在反应 30 min 后的去除率只有 50 % 左右,说明 PCP 不能被彻底氧化分解,GC-MS 分析结果表明,PCP 的臭氧催化氧化首先是脱氯过程,随着反应的进行,苯环被打开,最后被分解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。Monteagudo 等<sup>[10]</sup>在研究  $\text{Fe}^{2+}$  催化臭氧氧化降解水中香豆酸时发现,催化臭氧化反应可被描述为拟一级动力学反应。

### 1.2 均相催化剂 $\text{Fe}^{3+}$

王群等<sup>[11]</sup>以  $\text{Fe}^{3+}$  为催化剂,考察催化氧化对水中天然有机物的氧化效果,结果表明,单独臭氧化可以明显地降低滤后水的  $\text{UV}_{254}$ ,但对滤后水的 DOC 降低并不明显, $\text{O}_3/\text{Fe}^{3+}$  可以明显地提高对滤后水 DOC 的去除效果;鲁金凤等<sup>[12]</sup>考察了三价铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ )催化臭氧化 NOM 各组分后小分子的生成情况,发现催化臭氧化比单独臭氧化进一步提高了滤后水中 NOM 各组分的可生化性。Beltran 等<sup>[13]</sup>研究了  $\text{Fe}^{3+}$  催化臭氧化去除水中的草酸,发现相对于单独臭氧氧化反应,加入  $\text{Fe}^{3+}$  后体系对草酸的降解率提高了 25 %。矿化过程中,羟基自由基并没有参与反应,而是体系中草酸先与  $\text{Fe}^{3+}$  生成金属草酸盐,再与臭氧发生反应,从而达到矿化草酸的目的。

### 1.3 均相催化剂 $\text{Mn}^{2+}$

石枫华等<sup>[14]</sup>在研究  $\text{Mn}^{2+}$  降解水中硝基苯发现, $\text{O}_3/\text{Mn}^{2+}$  工艺中硝基苯的降解可能遵循自由基反应机理。肖华等<sup>[15]</sup>的研究表明,臭氧催化氧化中金属离子  $\text{Mn}^{2+}$  的介入能够促使臭氧的分解,强化产生自由基等活性中间体以提高臭氧氧化能力,这不仅仅提高了有机物的矿化度,同时也大大增强了臭氧的利用率。杨艳丽等<sup>[16]</sup>以  $\text{Mn}^{2+}$  为催化剂,研究了其对水中溶解性腐殖酸的催化臭氧化效能,结果表明, $\text{Mn}^{2+}$  对臭氧化去除腐殖酸有明显的催化作用,反应 25 min 后,腐殖酸的去除率达到了 82.3 %,较单独臭氧化提高了 24.3 %。Ren 等<sup>[17]</sup>研究表明,臭氧氧化中  $\text{Mn}^{2+}$  的介入在处理色度方面没有明显变化,在 10 min 之内都可达到较好

的处理效果。结果还显示,在臭氧氧化某些造纸废水时,并不需要采用臭氧催化氧化便可以达到较为理想的效果。丁怀等<sup>[18]</sup>以  $\text{Mn}^{2+}$  为催化剂与臭氧联合降解除草剂 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D),考察了反应温度、pH、2,4-D 初始浓度和臭氧气体流量等因素对 2,4-D 降解效果的影响。催化臭氧化 2,4-D 的表观反应速率常数为  $0.295 \text{ min}^{-1}$ ,是单独臭氧化的 1.74 倍,2,4-D 的  $\text{Mn}^{2+}$  催化臭氧反应遵循拟一级反应动力学。Wu 等<sup>[19]</sup>研究了均相催化臭氧化对活性红 2(RR2)染料的脱色效果,采用的催化剂包括  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等。结果表明,所有这些金属离子都能提高 RR2 染料的脱色效率。

在水处理中,由于水质条件的不同,对离子的反应过程有明显影响,反应有限制条件。利用均相催化臭氧化降解有机物的研究已经取得了显著的成效,尤其以锰离子作为催化剂的研究众多,但要使其成为一项成熟的水处理技术,还需要对非均相催化进行系统深入的研究。

## 2 非均相催化剂在水处理中的应用

非均相催化剂主要指固态金属、金属氧化物和负载在载体上金属或金属氧化物。非均相催化剂催化臭氧化主要有三种作用。一是吸附有机物,对那些吸附容量比较大的催化剂,当水与催化剂接触时,水中的有机物首先被吸附在这些催化剂表面,形成有亲和性的表面螯合物,使臭氧氧化更高效。二是催化活化臭氧分子,这类催化剂具有高效催化活性,能有效催化活化臭氧分子,臭氧分子在这类催化剂的作用下易于分解产生如羟基自由基之类有氧化性的自由基,从而提高臭氧的氧化效率。三是吸附和活化协同作用,这类催化剂既能高效吸附水中有机污染物,同时又能催化活化臭氧分子,产生氧化性的自由基,在这类催化剂表面,有机污染物的吸附和氧化剂的活化协同作用,可以取得更好的催化臭氧化效果。

### 2.1 固体金属催化剂

刘卫华等<sup>[20]</sup>利用催化氧化技术去除难降解有机物,结果表明铜(Cu)作为催化剂处理废水效果好于铁(Fe)、锰(Mn)。Qu 等<sup>[21]</sup>研究了  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  对臭氧化甲草胺的催化效果,研究表明,由于臭氧化过程中产生了高浓度的羟基自由基,大大提高了污染物的去除率,看出催化剂确实引发了臭氧的分解,产生了  $\cdot\text{OH}$ ,从而提高整个体系的氧化能力。

## 2.2 金属氧化物催化剂

Beltran 等<sup>[22]</sup>以  $\text{TiO}_2$  粉末作催化剂,研究了催化臭氧降解草酸的效果,相对于单独臭氧氧化体系,催化臭氧氧化体系对草酸的去除率和矿化程度有了极大的提高。Lawton 等<sup>[23]</sup>的研究表明, $\text{TiO}_2$  等固体催化剂的加入能够促进溶液中更多的 $\cdot\text{OH}$ ,从而显著提高  $\text{O}_3$  氧化对臭味物质的去除效果。Wu 等<sup>[24]</sup>研究表明,用非均相催化剂  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  对反应红进行臭氧氧化的脱色效果比单独使用臭氧和均相催化臭氧氧化效果好

## 2.3 负载在载体上的催化剂

洪浩峰等<sup>[25]</sup>用自制的催化剂-活性炭负载金属氧化物( $\text{Fe}/\text{AC}$ 、 $\text{Cu}/\text{AC}$ 、 $\text{Mn}/\text{AC}$ )对模拟苯酚废水进行臭氧催化氧化技术的比较,结果表明,在每次处理量为 500mL 苯酚废水时,负载铁氧化物的活性炭催化剂用量为 15 g、反应时间为 40 min、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  初始浓度为 1 000 mg/L、pH 值为 9、臭氧投加量为 10 mg/L,催化氧化具有较佳的效果,催化剂的重复利用性较好。林玉姣等<sup>[26]</sup>以活性炭为载体,金属氧化物  $\text{CuO}-\text{MnO}_2$  作为催化活性组分,对臭氧催化氧化污水厂二级出水进行了催化剂配比实验对比,结果表明,在催化剂活性组元  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  体积配比 3:1,投加量 5 g/L,臭氧投加量 6 mg/L,接触时间 5 min 的条件下,可明显提高二级出水的可生化性。关春雨等<sup>[27]</sup>通过连续流试验比较了载锰颗粒活性炭催化臭氧氧化与臭氧氧化以及后续活性炭过滤对微污染水的处理效能。研究表明,处理效率最高时,催化氧化对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、DOC 以及三卤甲烷生成潜能的平均去除率分别为 59.7 %、75.8 %、40.8 % 和 42.4 %,分别是臭氧氧化的 3.6、1.4、5.0 和 2.8 倍。Ma 等<sup>[28]</sup>的研究表明,在臭氧氧化过程中加入载锰颗粒活性炭催化剂可有效促进水中难降解有机物的去除。Sanchez-Polo 等<sup>[29]</sup>研究发现, $\text{TiO}_2$  负载在活性炭上可以提高  $\text{TiO}_2$  传质速率和催化降解效率,同时由于活性炭含有少量金属元素,在水溶液中能促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ ,因此也有一定的催化活性。Alvarez 等<sup>[30]</sup>研究表明,臭氧和活性炭联用,一方面利用活性炭吸附能力富集有机物,提高臭氧的利用率;另一方面利用活性炭的表面官能团作为臭氧氧化的催化剂,可以有效提高臭氧在水处理中的氧化性能。宁军等<sup>[31]</sup>实验结果表明,催化剂

$\text{MnO}_2-\text{CuO}-\text{CeO}_2$ /沸石的添加能有效地提高臭氧氧化苯胺的降解率,当苯胺初始浓度为 200 mg/L,反应 20 min 后,苯胺的去除率由原来的 75 % 提高到 89 %。Kim 等<sup>[32]</sup>研究发现,在苯的氧化过程中,负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的 Mn 氧化物比 Cu、Mo、Fe 和 Zn 的氧化物具有更高的反应活性,结果表明,只有锰氧化物对环己烷具有稳定的催化活性。梁涛等<sup>[33]</sup>研究表明,用陶粒、硅胶、沸石负载  $\text{TiO}_2$ ,3 种催化剂分别将 AOC 从大约 300 微克每升增加到 674.1、847.2、882.1 微克每升,并且分别使 AOC/TOC 从原水的 4.68 % 升高到 30.5 %、33.21 % 和 46.04 %。

## 2.4 其他催化剂

黄国忠等<sup>[34]</sup>研究活性炭催化臭氧氧化去除水中的腐植酸,结果表明,臭氧氧化和活性炭催化臭氧氧化均可去除水中的腐植酸,且后者的去除效果更佳。在水样 pH 为中性、反应时间为 30 min 的条件下,活性炭催化臭氧氧化对腐植酸和 COD 的去除率分别为 64.9 % 和 40.8 %,比单独臭氧氧化的处理效果分别高出 34.2 % 和 26.1%。Beltran 等<sup>[35]</sup>用各种活性炭催化臭氧氧化降解水溶液中的双氯芬酸,发现 TOC 去除率和双氯芬酸浓度的去除率都得到了较大改善。而且中间产物的去除并不是由于长时间的活性炭接触吸附和与臭氧的反应,而是由于过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ ,使其得到彻底的降解。尚红卫<sup>[36]</sup>研究还表明,大量活泼的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$  无选择地直接与废水中的污染物反应,将其降解为二氧化碳、水和可降解性物质。Einaga 等人<sup>[37]</sup>的研究表明,负载型催化剂反应过程中均产生了  $\text{HCOOH}$ ,而离子交换型催化剂,可以将消耗的苯完全转化为  $\text{CO}_x$ ,且不产生任何有机副产物,具有更高的  $\text{CO}_x$  选择性,显示出明显的性能优势。吕丽等<sup>[38]</sup>研究催化臭氧氧化 VOCs 和 CO,结果显示,与使用  $\text{O}_2$  作为氧化剂相比,臭氧催化反应的表现活化能和反应温度显著降低,在较低温度即可实现 VOCs 和 CO 的催化氧化,产物主要为  $\text{CO}_2$ ,是一种较好的低浓度气体污染物净化技术。崔金久<sup>[39]</sup>利用臭氧催化氧化技术,开展降解炼油废水的实验研究。结果表明,利用臭氧非均相催化技术可有效降解炼油废水中有机污染物且生物降解性能显著提高。Rivas 等<sup>[40]</sup>研究了钙铁矿催化臭氧氧化对有机酸的降解情况,研究表明,臭氧投加

量、催化剂用量以及合适的温度有利于有机酸的去除。孙志忠等<sup>[41]</sup>研究以硝基苯为目标反应物,对改性蜂窝陶瓷、蜂窝陶瓷催化臭氧化和单独臭氧氧化去除水中微量有机污染物的效果进行了比较,发现与单独臭氧氧化相比,改性蜂窝陶瓷和蜂窝陶瓷催化臭氧化工艺可以提高水中硝基苯的去除率,分别为 38.35 % 和 15.46 %,改性蜂窝陶瓷催化剂的使用寿命较长,将总量相同的 O<sub>3</sub> 多次投加可以获得明显优于一次性投加的去除效果。

非均相催化剂种类繁多,容易制备,材料来源广泛,易于分离,没有催化剂的二次污染,但催化剂使用效率相对较低。

### 3 结论

均相催化剂较非均相催化剂而言,来源广泛,易于制备,实验的条件容易控制。对于催化臭氧化技术来说,一方面催化臭氧化有利于难降解污染物的去除,另一方面,在水处理过程中,催化臭氧化能够有效解决水处理中有机物降解不完全的问题。能够结合均相和非均相催化剂的优点、克服其缺点的高效催化剂的研发是今后催化臭氧化研究的方向。

### 参考文献

[1] 关春雨,马军,鲍晓丽,等.臭氧催化氧化-活性炭处理微污染源水[J].水处理技术,2007,33(11):75-78.  
 [2] Kasprzyk-Hordern B, Ziolk M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Appl Catal B-Environ, 2003, 46(4):639-669.  
 [3] Zhao T, Zhang L, Chen H, et al. Co-inhibition of methanogens for methane mitigation in biodegradable wastes [J]. J Environ Sci-China, 2009, 21(6):827-833.  
 [4] 马军,刘正乾,虞启义,等.臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态[J].黑龙江大学自然科学学报,2009,26(1):1-15.  
 [5] 吴耀国,赵大为,焦剑,等.臭氧化的负载型非均相催化剂制备及其作用机理[J].材料导报,2009,19(10):8-11.  
 [6] 范红娟,黄肖容,隋贤栋.催化臭氧化在水处理中的应用[J].环境保护科学,2009,35(2):40-42.  
 [7] 雷乐成,汪大翠.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.  
 [8] 赵雷,孙志忠,马军.金属催化臭氧化应用在水处理中的机理研究进展[J].现代化工,2007,27(增刊1):78-82.  
 [9] 金鑫,许建军,解明媛,等.五氯酚的臭氧催化氧化特性[J].环境化学,2012,32(4):572-576.  
 [10] Monteagudo JM, Carmona M, Duran A. Photo-fenton-assisted ozonation of p-coumaric acid in aqueous solution [J]. Chemosphere,

2005, 60(8):1103-1110.

[11] 王群,刘娟昉,马军,等.不同催化剂催化臭氧氧化滤后水中有机物研究[J].黑龙江大学自然科学学报,2011,28(2):241-245.  
 [12] 鲁金凤,邱娇,马军,等.FeOOH 催化臭氧氧化滤后水中 NOM 的小分子副产物的生成[J].环境科学,2009,30(3):765-780.  
 [13] Beltran FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water [J]. Water Res, 2005, 39(15):3553-3564.  
 [14] 石枫华,马军.O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 O<sub>3</sub>/Mn 氧化工艺去除水中难降解有机污染物的对比研究 [J].环境科学,2004,25(1):72-77.  
 [15] 肖华,张祺,许育新.水处理均相催化臭氧化技术研究现状[J].水处理技术,2009,35(7):1-4.  
 [16] 杨艳丽,王有乐,王玉双.Mn<sup>2+</sup>催化臭氧化去除腐殖酸的试验研究[J].安徽农业科学,2007,35(6):1770-1771.  
 [17] Ren NQ, Xu JF, Gao LF, et al. Fermentative bio-hydrogen production from cellulose by cow dung compost enriched cultures [J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(7):2742-2746.  
 [18] 丁怀,蔡文祥,杨晓秋.臭氧/Mn<sup>2+</sup> 催化降解水溶液中的 2,4-二氯苯氧乙酸[J].环境污染与防治,2007,29(12):934-937.  
 [19] Wu CH, Kuo CY, Chang CL. Homogeneous catalytic ozonation of Cl Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1-3):748-755.  
 [20] 刘卫华,季民,张昕,等.催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究[J].环境化学,2007,26(1):58-61.  
 [21] Qu JH, Li HY, Liu HJ. Ozonation ofalachlor catalyzed by Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water [J]. Catal Today, 2006, 90(3-4):291-296.  
 [22] Beltran FJ, Rivas FJ, 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.  
 [23] Lawton LA, Robertson PKJ, Robertson RF, et al. The destruction of 2-methylisoborneol and geosmin using titanium dioxide photocatalysis [J]. Appl Catal B-Environ, 2003, 44(1):9-13.  
 [24] Wu CH, Kuo CY, Chang CL. Decolorization of Cl Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes [J]. J Hazard Mater, 2008, 153(3):1052-1058.  
 [25] 洪浩峰,潘湛昌,许磊,等.臭氧催化氧化处理苯酚废水研究[J].环境科学与技术,2010,33(7):301-304.  
 [26] 林玉姣,张彤炬.臭氧多相催化氧化提高二级出水可生化性研究[J].环境科学导刊,2011,30(2):67-69.  
 [27] 关春雨,马军,鲍晓丽,等.臭氧催化氧化-活性炭处理微污染源水[J].水处理技术,2007,33(11):75-78.  
 [28] Ma J, Sui MH, Zhang T, et al. Effect of pH on MnOx/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene [J]. Water Res, 2005, 39(5):779-786.  
 [29] Sanchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters [J]. Water Res, 2005, 39(14):3189-3198.  
 [30] Alvarez PM, Garcia-araya JF, Beltran FJ, et al. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach [J]. Carbon, (下转第 29 页)

