

负载型 FeOOH 催化臭氧氧化对 THMFP 的控制效果

鲁金凤¹, 马军¹, 何如^{1,2}, 陈忠林¹, 王群¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 中建国际 <深圳> 设计顾问有限公司 上海分公司, 上海 200235)

摘要: 采用连续流试验,研究了负载型羟基氧化铁 (FeOOH)催化臭氧氧化和单独臭氧氧化控制三卤甲烷生成势 (THMFP)的效果。结果表明,负载型羟基氧化铁催化臭氧氧化出水中的 THMFP 比单独臭氧氧化的低 22%。这主要和催化氧化对 TOC 的去除率较高以及羟基自由基破坏卤代活性位的能力较强有关。在不同的臭氧投量、溴离子浓度及接触氧化的停留时间下,负载型 FeOOH 催化氧化都表现出了更好的控制 THMFP 的效果。随着臭氧投量的增加,催化臭氧氧化出水中的 THMFP 先升高后降低,但都比单独臭氧氧化出水的 THMFP 要低。溴离子浓度较高时 THMFP 以溴代产物为主,催化氧化控制 THMFP 的优势相对更明显。延长接触氧化反应的停留时间可使催化臭氧氧化出水的 THMFP 进一步降低。

关键词: 催化臭氧氧化; 连续流; 羟基氧化铁; 三卤甲烷生成势

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2008)15 - 0032 - 05

Effect of Catalytic Ozonation with Supported Ferric Hydroxide on THMFP Formation Potential of Filtered Surface Water

LU Jin-feng¹, MA Jun¹, HE Ru^{1,2}, CHEN Zhong-lin¹, WANG Qun¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Shanghai Branch, China Construction <Shenzhen> Design International, Shanghai 200235, China)

Abstract: The effects of catalytic ozonation with supported ferric hydroxide (FeOOH) and ozonation alone on trihalomethane formation potential (THMFP) were investigated in a continuous flow reactor. The THMFP of the treated water by catalytic ozonation with supported FeOOH is 22% less than that by ozonation alone. It is related to the higher TOC reduction and higher reactivity of hydroxyl radical during catalytic ozonation with supported FeOOH. Under the conditions of different ozone dosages, bromide concentrations and contact time, the catalytic ozonation with supported FeOOH has a significant advantage over ozonation alone in controlling THMFP. With the increase of ozone dosage, the THMFP of the treated water by catalytic ozonation has an initial increase and followed decrease, and is less than that by ozonation alone. The high bromide concentration results in the predominance of brominated THMFP, and the reduction efficiency of THMFP by catalytic ozonation is more significant. The THMFP of the treated water by catalytic ozonation can be further decreased as the contact time is prolonged.

Key words: catalytic ozonation; continuous flow; ferric hydroxide; trihalomethane formation

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50578051)

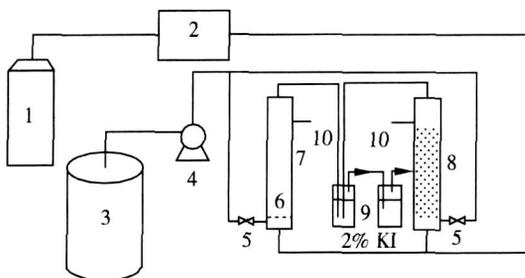
potential

催化臭氧氧化作为一种去除饮用水中有机污染物的高级氧化技术,受到了很多研究者的关注,但绝大多数的研究都集中在对某些难降解有机物的去除方面,对于实际水体处理效能的研究报道很少。实际水体中除了这些微量、难降解的人工合成有机物外,占水中有机物绝大多数的是天然有机物(NOM)。NOM是消毒副产物的来源,新的饮用水标准增加了对出厂水中三卤甲烷(THMs)浓度的限定,为了能达到新的饮用水水质标准,需要在传统处理工艺的基础上增加深度处理技术(如催化臭氧氧化)来降低水中的三卤甲烷生成势(THMFP)。笔者通过静态试验发现,羟基氧化铁(FeOOH)催化臭氧氧化比单独臭氧氧化明显降低了THMFP^[1],是降低THMFP行之有效的方法。为了使这种催化剂适用于生产,笔者将FeOOH负载到沸石上,考察了连续流体系中FeOOH催化臭氧氧化对THMFP的去除效果,并分析了运行条件对去除THMFP的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图1。



1.氧气瓶 2.臭氧发生器 3.滤后水 4.蠕动泵 5.阀门 6.砂芯曝气板
7.臭氧反应柱 8.催化臭氧氧化反应柱 9.尾气吸收装置 10.出水口

图1 试验装置

Fig 1 Schematic diagram of reactor

臭氧反应柱和催化臭氧氧化反应柱都是耐高温的玻璃柱,内径为40 mm,高为550 mm,距底部50 mm处固定有砂芯曝气板,出水口距曝气板约350 mm。用蠕动泵和止水夹调节流量,使两反应柱出水流量相等,保证水在反应柱内的停留时间一致。尾气由KI溶液吸收。装置启动后,连续运行5 h后关闭,分别在0.5、1、3和5 h时取样。

1.2 原水水质及催化剂制备

试验用水为哈尔滨自来水公司绍和水厂的滤后

水。该水厂的原水取自松花江,处理工艺为:硫酸铝混凝、斜板沉淀和石英砂过滤。用1 μm的玻璃纤维滤膜过滤该水样以避免悬浮物对试验的影响。膜滤后水质如表1所示。由于Br⁻浓度较低(未能检出),为考察溴代三卤甲烷的生成情况,人工投加了KBr。

表1 原水水质

Tab 1 Characteristics of raw water

项目	浊度 / NTU	TOC / (mg · L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	SUVA / (L · m ⁻¹ · mg ⁻¹)	pH	Br ⁻ / (mg · L ⁻¹)	水温 /
范围	0.5 ~ 0.8	3.4 ~ 4.6	0.070 ~ 0.083	1.80 ~ 2.05	7.6 ~ 8.0	<0.05	17 ~ 18
均值	0.65	4.0	0.077	1.93	7.8	<0.05	17.5

负载型FeOOH的制备:将沸石在硝酸铁溶液中浸泡24 h,然后加入氢氧化钠以保持一定的pH条件,于60 °C下反应2 d,用蒸馏水洗净后烘干备用。

1.3 测定方法

THMFP采用AWWA的标准方法测定,THMs按照USEPA的Method 551.1测定,TOC采用岛津TOC测定仪分析,Br⁻采用Dionex 4500i型离子色谱仪测定,UV₂₅₄采用752型紫外/可见分光光度计测定。

2 结果与讨论

由于试验过程中四个取样时段的出水水质相差不大,故催化臭氧氧化和单独臭氧氧化出水的THMFP都采用四个水样的THMFP的平均值来表示。

2.1 催化臭氧氧化对THMFP的控制效果

在臭氧投量为(3.50 ± 0.25) mg/L、Br⁻为2 mg/L、停留时间为9.8 min、水温为18 °C的条件下,两工艺对THMFP的控制效果如图2所示。

由图2可知,经臭氧氧化和负载型FeOOH催化氧化后,THMFP都有所降低,而经FeOOH催化臭氧氧化处理后THMFP降低的幅度要比单独臭氧氧化的高很多。经FeOOH催化臭氧氧化后,THMFP降为原来的67.8%,比单独臭氧氧化的降低了22%。滤后水经FeOOH催化臭氧氧化处理后,CHCl₃、CHCl₂Br、CHClBr₂和CHBr₃的生成势比单独臭氧氧化的分别降低了30.7%、28.4%、20.1%和17.3%。FeOOH在连续流催化氧化体系中所表现出来的对

THMFP的控制效果和静态小试的一致^[1]。但在静态试验中, FeOOH催化臭氧氧化出水的 THMFP较单独臭氧氧化的低 32%左右^[1],比在连续流体系中的催化臭氧氧化效果要好。这可能是由于静态试验用的是臭氧水溶液,而连续流动态试验是直接通臭氧和氧气的混合气,尽管停留时间都约为 10 min,但后者的传质效率较低,造成连续流催化氧化降低 THMFP的效果不如静态试验的好。

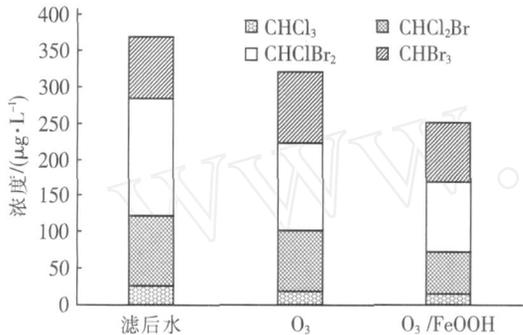


图 2 臭氧氧化和催化臭氧氧化对 THMFP 的控制效果
Fig 2 THMFP reduction after ozonation and catalytic ozonation

在连续流试验中,臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化对 TOC 的去除效果见表 2。

表 2 臭氧氧化和催化臭氧氧化对 TOC 的去除效果

Tab 2 TOC removal after ozonation and catalytic ozonation

取样时间/h	O ₃		O ₃ /FeOOH	
	TOC/(mg·L ⁻¹)	TOC去除率/%	TOC/(mg·L ⁻¹)	TOC去除率/%
0.5	3.62	9.3	2.91	27.1
1	3.53	11.5	2.90	27.3
3	3.48	12.8	2.76	30.8
5	3.59	10.0	2.86	28.3

由表 2 可知,单独臭氧氧化对 TOC 的去除率只有 9.3%~12.8%,而 FeOOH 催化臭氧氧化去除了滤后水中 27.1%~30.8%的 TOC。这是催化臭氧氧化比单独臭氧氧化更能有效降低滤后水 THMFP 的重要原因。笔者的前期研究结果表明, FeOOH 能促进 O₃ 分解生成强氧化性的 ·OH^[2], ·OH 没有选择性,对和臭氧反应活性低的组分也有较强的氧化能力^[3]。因此,除了催化臭氧氧化对 TOC 有较高的去除率外, ·OH 能进一步氧化 NOM 中的卤代活性位,也是降低 THMFP 的原因。

2.2 臭氧投量对 THMFP 的影响

臭氧投量对臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化

控制 THMFP 的影响见图 3。

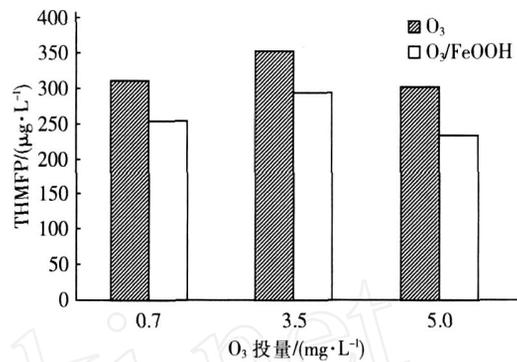


图 3 臭氧投量对臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化控制 THMFP 的影响

Fig 3 Effect of ozone dosage on THMFP controlled by ozonation and catalytic ozonation

随着臭氧投量的增加,臭氧氧化和催化臭氧氧化处理出水的 THMFP 都表现出了先升高后降低的趋势,这和静态试验结果相一致^[1,4]。有研究者发现,在 O₃ 投量低的情况下, O₃ 能把天然有机物氧化成小分子的醛类,而这些醛类是溴代 THM s 的前驱物^[5];当臭氧投量增加到接近进水 TOC 浓度时(即 O₃/TOC = 1),这些小分子醛类的浓度达到最大值,之后进一步增加臭氧投量反而会导致醛类的浓度降低^[6]。试验中,与三种臭氧投量对应的 O₃/TOC 值分别为 0.18、0.88 和 1.25;当 O₃/TOC < 1 时,随着 O₃/TOC 值的升高,醛类等新生 THM s 前驱物的浓度增加, THMFP 也增加;当 O₃/TOC > 1 后,新生的 THM s 前驱物被进一步氧化, THMFP 就降低了。

三种臭氧投量下, FeOOH 催化臭氧氧化都表现出了比单独臭氧氧化更好的控制 THMFP 的效果,当 O₃ 投量为 5 mg/L 时,催化氧化控制 THMFP 的优势最明显,比单独臭氧氧化的降低了 23.4%。

2.3 溴离子浓度对 THMFP 的影响

溴离子的存在会改变氯化消毒过程中 THM s 的种类分布。溴离子在反应过程中会被氧化成次溴酸,次溴酸的取代能力比次氯酸更强,反应速度也快得多^[7],因此溴离子浓度较高的含溴水产生溴代三卤甲烷的生成势较高。为了考察溴离子浓度对催化臭氧氧化处理出水 THMFP 的影响,在反应体系中投加了不同浓度的 KBr,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,溴离子浓度的增加提高了溴代三卤甲烷的比例,使 CHCl₃ 的生成势急剧降低,由 THM s 的主导物种(未添加溴离子时)变成了所占比

例最小的次要物种 (投加了 2~3 mg/L 的溴离子)。这和文献 [8] 的报道一致。

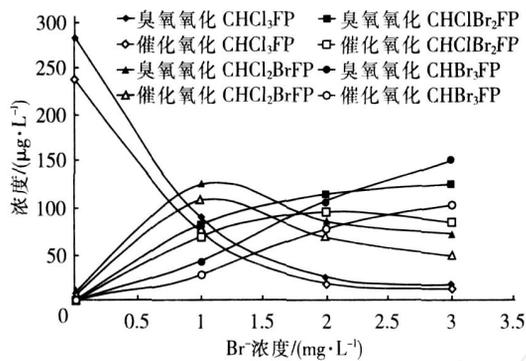


图 4 溴离子浓度对催化臭氧氧化和臭氧氧化控制 THMFP 的影响

Fig 4 Effect of bromide concentrations on THMFP controlled by ozonation and catalytic ozonation

随着 Br^- 浓度的增加,催化臭氧氧化和臭氧氧化处理出水中四种 THMFP 的变化趋势基本一致: CHCl_3 的生成势降低, CHCl_2Br 的生成势先升高后降低,而 CHClBr_2 和 CHBr_3 的生成势总体上都是升高的,只是当 $\text{Br}^- = 3 \text{ mg/L}$ 时,催化臭氧氧化处理出水的 CHClBr_2 生成势略有回落。催化臭氧氧化控制 THMFP 的效果优于单独 O_3 氧化的,这在 Br^- 浓度较高时表现得更为明显。当 $\text{Br}^- = 3 \text{ mg/L}$ 时,催化臭氧氧化出水的 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 、 CHBr_3 和总 THMs 生成势比单独臭氧氧化的分别降低了 34.3%、33.1%、31.3% 和 32.1%。这可能是由于当溴离子浓度高时,FeOOH 催化臭氧氧化所产生的 $\cdot\text{OH}$ 消耗了大量的溴离子 (生成了溴酸盐),从而在一定程度上降低了剩余 Br^- 浓度及 HBrO 的产量,由此导致氯化消毒后溴代 THMs 的产量比单独臭氧氧化的明显降低。

2.4 停留时间对 THMFP 的影响

在连续流试验中,接触氧化反应柱的停留时间对 THMFP 的影响见图 5。在连续流氧化过程中,不同的停留时间是靠调节出水流量来实现的。随着停留时间的增加,臭氧氧化出水的 THMFP 呈先升高后降低的趋势,而催化臭氧氧化出水的 THMFP 则随停留时间的延长而逐步降低。造成这种差异的原因可能是 FeOOH 催化臭氧氧化所产生的 $\cdot\text{OH}$ 比臭氧具有更强的氧化能力,可以氧化一部分臭氧氧化所产生的醛类等新生 THM 前驱物;此外, $\cdot\text{OH}$

破坏卤代活性位的能力也比臭氧要高,随着停留时间的增加,催化剂和臭氧的接触时间也增加,更多的臭氧被分解生成了 $\cdot\text{OH}$,这就使得较多的卤代活性位被破坏,从而提高了对 THMFP 的控制效果。

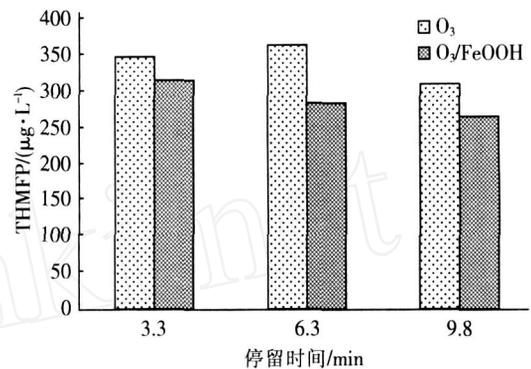


图 5 停留时间对臭氧氧化和催化臭氧氧化控制 THMFP 的影响

Fig 5 Effect of contact time on THMFP controlled by ozonation and catalytic ozonation

3 结论

在连续流试验中,负载型 FeOOH 催化臭氧氧化表现出了比单独臭氧氧化更为明显的控制 THMFP 的效果。其原因主要有:催化臭氧氧化对 TOC 的去除效果好,比单独臭氧氧化的提高了 18%;FeOOH 催化臭氧氧化产生的 $\cdot\text{OH}$ 能进一步氧化与臭氧反应活性弱的有机物及臭氧氧化产物,降低了卤代活性位的数量。

当 O_3 投量为 0.7~5 mg/L 时,臭氧氧化和催化臭氧氧化出水中的 THMs 浓度都表现出了先升高后降低的趋势,且催化臭氧氧化控制 THMFP 的效果更佳 (尤其是高臭氧投量时)。

Br^- 浓度的增加提高了溴代三卤甲烷的比例,对于不同 Br^- 含量 (0~3 mg/L) 的原水,催化氧化降低 THMFP 的幅度仍比单独臭氧氧化的大,且 Br^- 浓度较高时催化臭氧氧化的这种优势更明显。

随着停留时间的增加,臭氧氧化出水的 THMFP 呈先升高后降低的趋势,而催化臭氧氧化出水的 THMFP 则随停留时间的延长而逐步降低。这可能与催化臭氧氧化所产生的、比臭氧氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$ 有关。

参考文献:

- [1] Zhang Tao, Ma Jun, Lu Jinfeng, et al Catalytic ozonation (下转第 39 页)

升,而间歇曝气的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量基本不发生变化,这是因为连续曝气时水体始终处于好氧状态, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 不能进行反硝化作用,而间歇曝气则可以使水体处于好氧、缺氧交替变化状态,故脱氮效果更好。

综上所述,与连续曝气相比,间歇曝气可以节约能耗,并具有一定的脱氮作用。因此,在保证水体不发生黑臭的前提下,建议对苏州城区的中小河道采用间歇曝气。

2.4 流速对除污效果的影响

经调查,在不进行调水的情况下苏州大部分小型河流的流速通常低于 0.01 m/s ,而一些断头浜的流速会更加缓慢。因此,选择流速为 0.01 m/s 和 0.001 m/s 进行试验。结果表明,低流速时对 COD 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 TP 和浊度的去除效果要明显优于高流速的;两种流速下,对 TN 的去除率接近,均为 10% 左右。对流速缓慢 (0.01 m/s) 的苏州受污染河水,采用河道复氧/生物填料工艺处理 60 h 后,对 COD 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 TP 的去除率分别可达 38% 、 62% 和 42% ,浊度也降至 8 NTU 左右。

3 结论

在弹性填料、组合填料、卵石和棕毛四种填料中,弹性填料的挂膜最成功,对水质的改善效果也最好,卵石次之。

在设置弹性填料的模拟河道中,通过调节曝气强度将溶解氧控制在 4 mg/L 左右,同时采用间歇曝气的运行方式,既能达到较好的水质改善效果,又可以节约能耗,降低运行成本。

对于流速缓慢的滞流河水,河道复氧/生物填料工艺的净化效果较好,对 COD 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 TP 的去除率分别可达 38% 、 62% 和 42% ,浊度也降至 8 NTU 左右。

参考文献:

- [1] 刘延恺,陆苏,孟振全. 河道曝气法——适合我国国情的环境污水处理工艺[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(1): 22 - 25.
- [2] 孙从军,张明旭. 河道曝气技术在河流污染治理中的应用[J]. 环境保护, 2001, (4): 12 - 14.
- [3] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第3版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989.

作者简介:徐续(1977 -),男,江苏宜兴人,硕士,主要从事水资源保护及环境影响评价工作。

电话:(0512) 68602017 13656205698

E-mail:michaelxuxu@sohu.com

收稿日期:2008 - 04 - 16

(上接第 35 页)

with metal oxides: an option to control THMs formation potential[J]. Water Sci Technol: Water Supply, 2006, 6(3): 63 - 70.

- [2] 马军,张涛,陈忠林,等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化水中痕量硝基苯的机理探讨[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 78 - 84.
- [3] von Gunten U. Ozonation of drinking water. Part I Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Res, 2003, 34(7): 1443 - 1467.
- [4] Huang W J, Chen L Y, Peng H S. Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation[J]. Environ International, 2004, 29(8): 1049 - 1055.
- [5] Siddiqui M S, Amy G L. Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions[J]. J AWWA, 1993, 85(1): 63 - 72.

- [6] Schechter D S, Singer P C. Aldehydes formation during ozonation[J]. Ozone Sci Eng, 1995, 17(1): 53 - 59.
- [7] Symmons J M, Krasner S W, Simms L A, et al. Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide[J]. J AWWA, 1993, 85(1): 51 - 62.
- [8] Ates N, Yetis U, Kitis M. Effects of bromide ion and natural organic matter fractions on the formation and speciation of chlorination by-products[J]. J Environ Eng, 2007, 133(10): 947 - 954.

作者简介:鲁金凤(1980 -),女,山西朔州人,博士研究生,研究方向为给水深度处理。

电话:(0451) 86283136 15846595069

E-mail:lujinfeng625@126.com

收稿日期:2008 - 04 - 09