

FeOOH 催化臭氧氧化滤后水的醛、酮副产物生成情况

鲁金凤¹, 王 群^{2,3}, 马 军^{2,3}, 郭晓燕¹, 王启山¹

(1 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071; 2 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3 城市水资源开发利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 在连续流条件下采用羟基氧化铁催化臭氧氧化 (FeOOH/O₃) 工艺处理滤后水, 考察了小分子醛、酮副产物的生成情况。结果表明, FeOOH/O₃ 明显提高了对 DOC 和 SUVA 的去除率, 而醛、酮副产物的产量比单独臭氧氧化的增加了 12.23%。经催化氧化后, 出水中醛、酮产量的顺序为: 甲醛 > 乙醛 > 乙二醛 > 甲基乙二醛 > 丙酮。在不同的反应条件下, 随着 O₃ 投量的升高和接触氧化时间的延长, 催化氧化出水的醛、酮总量均是先升高后降低, 但都高于单独臭氧氧化的生成量。FeOOH/O₃ 明显增加醛、酮总量的趋势表明, 其能够进一步提高滤后水的可生化性。

关键词: 羟基氧化铁; 催化臭氧氧化; 滤后水; 醛; 酮; 可生化性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)01-0032-04

Formation of Aldehydes and Ketones in Filtered Water with Ferric Oxyhydroxide-catalyzed Ozonation

LU Jin-feng¹, WANG Qun^{2,3}, MA Jun^{2,3}, GUO Xiao-yan¹, WANG Qi-shan¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090, China)

Abstract: The formation of aldehydes and ketones in filtered water with ferric oxyhydroxide-catalyzed ozonation (FeOOH/O₃) in a continuous flow reactor was investigated. The results show that FeOOH/O₃ improves the removal rates of DOC and SUVA significantly, and the formation of aldehydes and ketones is increased by 12.23% compared with ozonation alone. The sequence of aldehydes and ketones formation after FeOOH/O₃ is formaldehyde > acetaldehyde > glyoxal > methyl glyoxal > acetone. The yields of aldehydes and ketones in the finished water initially increase and then decrease as ozone dosage increases and contact time lengthens under the different reaction conditions. In comparison to ozonation alone, FeOOH/O₃ significantly increases the concentrations of aldehydes and ketones, which indicates that FeOOH/O₃ can further improve the biodegradability of filtered water.

Key words: ferric oxyhydroxide; catalytic ozonation; filtered water; aldehyde; ketone; biodegradability

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07424-005)

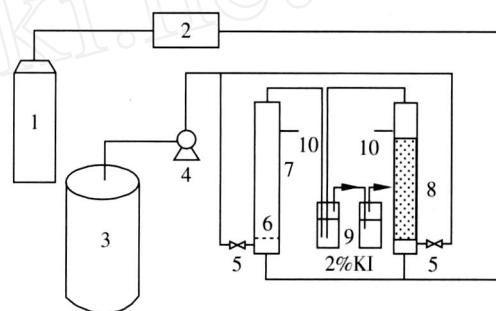
目前,金属氧化物催化臭氧氧化作为一种能够提高臭氧氧化效能的饮用水深度处理技术,受到了越来越多研究者的关注。但金属氧化物催化臭氧氧化技术并不能让水中的天然有机物(NOM)完全矿化,只是提高了对 TOC 的去除率,或者能够更好地将大分子 NOM 分解为醛、酮等小分子有机物,提高可生化性。甲醛等醛类副产物已被证实对人体健康具有危害^[1],为了保证处理后出水的生物稳定性和安全性,通常会在臭氧氧化工艺之后设置生物过滤,以去除这些生化性很高的小分子副产物。金属氧化物催化臭氧氧化过程中小分子氧化副产物的生成情况关系到这项技术的实际应用方式,因此深入了解催化臭氧氧化出水中醛、酮副产物的生成情况十分必要。前期的静态试验结果表明,6种不同特性的 NOM 经羟基氧化铁催化臭氧氧化(FeOOH/O₃)后,醛、酮的生成势与 NOM 的结构密切相关^[2]。在此基础上,笔者以负载型 FeOOH 为催化剂,考察了连续流 FeOOH/O₃ 氧化滤后水时醛、酮副产物的生成情况,并比较了不同运行条件对醛、酮副产物的影响,旨在为该技术在实际生产中的应用提供依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

FeOOH/O₃ 连续流试验装置见图 1。臭氧反应柱和催化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。用蠕动泵和进水管上的止水夹调节流量,使两柱的出水流量相等,以保证停留时间一致。通过改变臭氧发生器的工作电流来调整初始 O₃ 投量。经接触氧化后,由出水口出水,尾气由 KI 溶液吸收。装置启动后连续运行 5 h,分别在 0.5、1、3 和 5 h 时取样。在测定 DOC 和氧化副产物时,先用过量硝酸酸化的亚硝酸钠溶液还原水中的剩余臭氧,测 UV₂₅₄ 时则用空气泵吹脱剩余臭氧。所有水样在分析前都用 1 μm 的玻璃纤维滤膜过滤(TOC 可视作 DOC)。



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. 单独臭氧反应柱 8. 催化氧化反应柱 9. 尾气吸收装置 10. 出水口

图 1 试验装置示意

Fig 1 Schematic diagram of reactor

1.2 原水水质及催化剂的制备

试验用水为某水厂的滤后水。该水厂的处理工艺为:硫酸铝混凝、斜板沉淀和石英砂过滤。对滤后水用 1 μm 的玻璃纤维滤膜过滤以避免悬浮物对试验的影响。膜滤后水质如表 1 所示。

表 1 膜滤后水质

Tab 1 Characteristics of filtered 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	0.4 ~ 0.6	3.75 ~ 3.87	0.070 ~ 0.076	1.87 ~ 1.96	7.7 ~ 7.9	< 0.05	17 ~ 18
均值	0.50	3.81	0.073	1.92	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,然后加入氢氧化钠使之保持一定的 pH 条件,于 60 °C 下反应 2 d,用蒸馏水反复洗净后烘干即得负载型 FeOOH。

1.3 分析测定方法

醛、酮参照 USEPA Method 556.1 测定。用 O-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine hydrochloride 衍生后的水样经正己烷(色谱纯)萃取后,先在电子离子化(EI)模式下采用 GC/MS 分析醛、酮的种类^[3],再用气相色谱测定各类醛、酮副产物的浓度。

TOC 采用 TOC 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

2.1 DOC 和 SUVA 的变化

DOC 和 SUVA 分别用来表征水中溶解性有机物的浓度和芳香碳等不饱和结构化合物的含量^[4]。在连续流试验中,滤后水经 O₃ 氧化、FeOOH/O₃ 和 FeOOH 吸附后的 DOC 和 SUVA 见表 2。

由表 2 可知,O₃ 氧化对滤后水中有有机物的矿化能力相当有限,其 DOC 去除率只有 10.76% ~ 13.12%。但 O₃ 能够有效破坏芳环等不饱和有机物

的结构,经 O_3 氧化后 SUVA 值大幅下降。 $FeOOH/O_3$ 表现出了比单独 O_3 氧化更高的降低 DOC 和芳香碳化合物的优势。 $FeOOH/O_3$ 去除了滤后水中 28.08%~31.23% 的 DOC, SUVA 也比 O_3 氧化后的降低了 10.92%~21.05%。一般认为,金属氧化物催化氧化去除有机物的原因,一部分是被矿化,另一部分是被催化剂吸附。本试验中,负载型 $FeOOH$ 吸附对 DOC 和 SUVA 的去除效能有限,都不到 5%。这表明, $FeOOH/O_3$ 主要是通过促进产生 $\cdot OH$ 来进一步降低滤后水中的 DOC 和芳香碳化合物的。

表 2 不同工艺对滤后水中 DOC 和 SUVA 的去除效果

Tab 2 Removal of DOC and SUVA in filtered water by different processes

取样时间/h	DOC/(mg·L ⁻¹)			SUVA/(L·m ⁻¹ ·mg ⁻¹)		
	O ₃	FeOOH/O ₃	吸附	O ₃	FeOOH/O ₃	吸附
0	3.81	3.81	3.81	1.92	1.92	1.92
0.5	3.31	2.62	3.69	1.26	1.10	1.90
1	3.26	2.69	3.72	1.31	1.13	1.91
3	3.36	2.65	3.67	1.19	1.06	1.88
5	3.40	2.74	3.63	1.33	1.05	1.90

2.2 醛、酮副产物的生成情况

对于臭氧氧化和催化臭氧氧化后的水样,用 GC/MS 检测到的醛、酮副产物有:甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、乙二醛、甲基乙二醛、二十三烯醛、丙酮和环己酮。其中,丙醛、丁醛、二十三烯醛和环己酮的产量很低 (<1 μg/L),有的甚至用 GC/ECD 检测不到,故只考察了甲醛、乙醛、乙二醛、甲基乙二醛和丙酮这 5 种醛、酮副产物的生成情况。在臭氧投量为 (3.50 ± 0.25) mg/L、停留时间为 9.8 min、 $T = 18$ 的条件下结果见图 2。

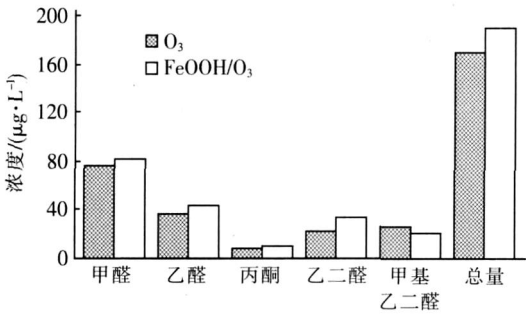


图 2 经臭氧氧化和催化臭氧氧化后醛、酮副产物的生成情况

Fig 2 Formation of aldehydes and ketones after ozonation and catalytic ozonation

在连续流过程中,由于四个取样时段 (0.5、1、

3.5 h) 的出水水质相差不大,因此将结果采用其平均值来表示。由图 2 可知,经 $FeOOH$ 催化氧化后醛、酮副产物的产量顺序为:甲醛 > 乙醛 > 乙二醛 > 甲基乙二醛 > 丙酮;而单独臭氧氧化后的甲基乙二醛浓度要比乙二醛的略高些。甲醛的产量最大,几乎达到醛、酮总生成量的一半。 $Swietlik$ 等人^[5]也发现甲醛的产量在醛类臭氧氧化副产物中占据首位。醛、酮副产物的这种质量分布主要和原水中 NOM 的组成及水质有关, Can 和 $GuroI$ ^[6]发现天然水体中的富里酸比其他腐殖质类的 NOM 更容易被臭氧氧化而生成甲醛,且芳香碳含量较低的水体其甲醛产量较大。本研究所采用的是滤后水,水中大部分的腐殖酸类物质已经在混凝、沉淀及过滤工艺中被去除,富里酸是该滤后水中 NOM 的主要组分,且滤后水的 SUVA 值较低,因此甲醛的产量最高。

与 O_3 氧化相比, $FeOOH/O_3$ 明显提高了醛、酮副产物的产量,总产量增加了 12.23%。除甲基乙二醛的生成量略有降低外,经催化氧化后,其余 4 种醛、酮副产物的浓度都比 O_3 氧化的有不同程度的升高。这表明, $FeOOH/O_3$ 所产生的 $\cdot OH$ 可能更容易将大分子 NOM 打碎成小分子醛、酮类副产物,这也进一步验证了 Can 和 $GuroI$ ^[6]的猜测: $\cdot OH$ 在醛、酮副产物的形成过程中发挥了重要的作用。醛、酮副产物的形成并不像之前研究者认为的只是与臭氧分子的直接氧化有关^[7]。醛、酮副产物的生成趋势表明,经 $FeOOH/O_3$ 氧化后出水的可生化性得到了进一步提高。因此,生物活性炭过滤等生物处理工艺是保障催化氧化出水的生物稳定性所必不可少的后续工艺。

2.3 臭氧投量对副产物生成量的影响

在 DOC 为 3.81 mg/L、停留时间为 9.8 min、温度为 18 的条件下,考察了 3 种臭氧投量对醛、酮副产物生成量的影响 (见图 3)。与这 3 种臭氧投量对应的 O_3/DOC 分别为 0.18、0.92 和 1.31。随着 O_3 投量的升高,催化氧化和臭氧氧化的醛、酮副产物生成量都表现为先升高后降低的趋势;醛、酮副产物的最高产量出现在 $O_3/DOC = 0.92$ 时。许多研究者都发现臭氧氧化后醛、酮的产量和 O_3/DOC 存在这种关联^[8]。这是因为在低投量下 O_3 将大分子 NOM 氧化成小分子的醛类,当臭氧浓度增加到接近进水 DOC 浓度时其生成量达到最大值,之后进一步增加 O_3 浓度反而导致部分醛类被氧化,从而降低了

醛类副产物的浓度^[8]。

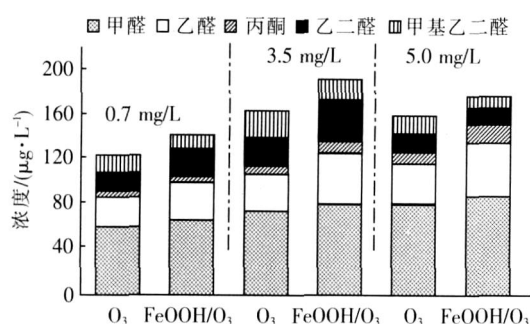


图 3 臭氧投量对醛、酮生成量的影响

Fig 3 Effect of ozone dosage on formation of aldehydes and ketones

不同 O_3 投量下, $FeOOH/O_3$ 都能提高醛、酮副产物的总产量。其中在低 O_3 投量下,催化氧化就比单独臭氧氧化的醛、酮产量提高了 15.65%;当 O_3 投量为 3.5 mg/L 时, $FeOOH/O_3$ 提高醛、酮总产量的幅度最大。但在 3 种臭氧投量下,经 $FeOOH$ 催化氧化后的甲基乙二醛产量都明显低于单独臭氧氧化的,且在高 O_3 投量下,乙二醛的生成量大幅降低。研究发现,一些二醛类副产物可以被 O_3 进一步氧化成酮酸,甲基乙二醛会被进一步氧化成丙酮酸,乙二醛则可被氧化成乙醛酸。本研究中, $FeOOH$ 催化氧化所表现出来的较低的二醛类副产物生成量,说明其比单独臭氧氧化具有更高的氧化能力。

2.4 停留时间对醛、酮生成量的影响

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。测定显示,随着停留时间的增加 (3.3, 6.3, 9.8 min), O_3 氧化和 $FeOOH/O_3$ 的醛、酮副产物生成量都是先升后降。这主要是因为延长停留时间会提高对大分子有机物的氧化程度,从而使醛、酮副产物的产量升高,但继续增加停留时间则会导致已生成的醛、酮副产物被进一步氧化。在三种停留时间下, $FeOOH/O_3$ 的醛、酮产量都比 O_3 氧化的高,表明 $FeOOH/O_3$ 所产生的 $\cdot OH$ 大大提高了臭氧氧化效率,即使较短的停留时间,也可破坏 NOM 的大分子结构,明显提高出水的可生化性。

3 结论

$FeOOH/O_3$ 表现出了比单独臭氧氧化更高的降低 DOC 和 SUVA 的能力。

滤后水经催化臭氧氧化后生成的醛、酮副产物中,甲醛的产量最大。与单独臭氧氧化相比, $FeOOH/O_3$ 明显提高了醛、酮副产物的产量,使出水

的可生化性得到改善,因而可将生物活性炭等生物处理工艺作为催化臭氧氧化的联用工艺。

在 O_3 投量为 0.7 ~ 5 mg/L 时, $FeOOH/O_3$ 出水的醛、酮产量先升高后降低,且都高于单独 O_3 氧化的。 $O_3/DOC \approx 1$ 时, $FeOOH/O_3$ 的醛、酮总产量达到最大值,且醛、酮总产量提高的幅度也最大。

随着停留时间的增加, $FeOOH/O_3$ 的醛、酮生成量呈先升高后降低的趋势,且在不同的接触氧化时间下, $FeOOH/O_3$ 的醛、酮产量都比单独臭氧氧化的要高。

参考文献:

- [1] 陈超鹏,李田. 给水深度处理中的臭氧化副产物及其控制[J]. 净水技术, 1998, 64(2): 10 - 14
- [2] 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 - 770.
- [3] Huang W J, Fang G C, Wang C C. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water[J]. Sci Total Environ, 2005, 345(1 - 3): 261 - 272
- [4] Chin Y P, Aiken G, O' Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(11): 1853 - 1858
- [5] Swietlik J, Dabrowska A, Nawrocki J, et al. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone[J]. Water Res, 2004, 38(3): 547 - 558
- [6] Can Z S, Gurol M. Formaldehyde formation during ozonation of drinking water[J]. Ozone Sci Eng, 2003, 25(1): 41 - 51.
- [7] Weinberg H S, Glaze W H, Kraner S W, et al. Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation[J]. J AWWA, 1993, 85(5): 72 - 85
- [8] Nawrocki J, Kalkowska I. Humic and fulvic acids as precursors of aldehydes-ozonation by-products[J]. Toxicol Environ Chem, 1999, 68(34): 297 - 306

作者简介:鲁金凤 (1980 -), 女, 山西朔州人, 博士, 讲师, 主要研究方向为饮用水深度处理技术。

E-mail: lujinfeng625@126.com

通讯作者:马军

收稿日期:2009 - 08 - 24