不同催化剂催化臭氧氧化滤后水中有机物研究

王 群[1], 刘娟昉[2], 马 军[3], 杨 一[3], 吕兴霖[3]
(1 西南交通大学 环境科学与工程学院, 成都 610031; 2 哈尔滨工程大学 基建处, 哈尔滨 150001; 3 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 为了考察催化臭氧氧化对水中天然有机物的氧化效果, 以 FeOOH、MgO和 CeO_2 为催化剂, 考察了不同催化剂催化臭氧氧化滤后水中有机物的变化情况。结果表明: 单独臭氧氧化可以明显地降低滤后水的 UV_{254}, 但对滤后水的 DOC降低并不明显, O_3 /FeOOH 可以明显地提高对滤后水 DOC的去除效果; O_3 与 O_3 /CeO_2 联用可以有效地提高滤后水 UV_{254}和 DOC的去除。单独臭氧氧化与臭氧催化氧化联用或是不同催化性质的催化剂之间的联用技术将是今后臭氧深度处理的发展方向。

关键词: 臭氧催化氧化; 滤后水; 单独臭氧氧化; 二氧化铈; 羟基氧化铁
中图分类号: TU991.2 文献标志码: A 文章编号: 1001-7011(2011)02-0241-05

0 引 言

实际水体中的有机物大部分属于天然有机物, 水中天然有机物 (Natural Organic Matter, NOM)是动、植物自然代谢过程中形成的产物, NOM 中大部分是腐殖质类物质, 根据腐殖质在酸和碱溶液中的溶解情况将其分为三个部分: 腐殖酸、富里酸以及胡敏素。三个部分在分子量和官能团上有一定的差别。

水中的 NOM 进入供水管网后, 会促进管网内微生物的生长以及管道系统的腐蚀, 同时会引起水的色度和味道的变化。水中天然有机物是消毒副产物的主要前体物质, 在消毒过程中 NOM 会与氯反应生成消毒副产物[1-2]。常规处理工艺只能去除水中分子量比较大的一些 NOM, 去除率很低, 臭氧催化氧化工艺是一种能够有效地降低 NOM 含量的方法, 可以有效地降低水中的溶解性有机物 (Dissolved Organic Carbon, DOC) 以及紫外吸光度值 (UV_{254})。因此, 本实验采用臭氧催化氧化技术氧化水中的 NOM 物质, 减轻其对后续处理工艺的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

为了使实验与实际情况更加接近, 实验用水取自哈尔滨磨盘山平房水厂的滤后水, 该滤后水经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后所测各项指标如表 1所示。

表 1 实验用滤后水水质

Table 1 Characteristics of the filtered water

DOC($mg \cdot L^{-1}$)	pH	UV_{254}(cm^{-1})	SUVA($L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$)	水温(℃)
2.68	7.53	0.0434	1.62	20

MgO以及 FeOOH 的制备参见文献[3-4]。

1.2 测定方法

实验所测数据主要有紫外吸光度 (UV_{254})、溶解性有机碳 (DOC)以及臭氧浓度等。样品的紫外吸光度采用 752型紫外 /可见分光光度计 (山东高密, 中国)在 λ= 254 nm 时测定; 样品的溶解性有机碳采用 Jena3100型总有机碳测定仪测定; 溶液中的臭氧浓度采用靛蓝法测定[5]。

1.3 实验过程

为了避免温度对实验结果的影响, 实验均在外带水浴的 1升反应容器中进行, 反应所用臭氧主要由臭氧

收稿日期: 2010-11-23
基金项目: 国家高技术研究发展专项经费资助项目 ("十一五"水专项, 2009ZX07424-005-02)
作者简介: 王 群 (1980-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向: 给水处理技术、建筑给排水及直饮水工程, E-mail: wangqun_hit@126.com
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

发生器 (哈尔滨久久电化学工程技术有限公司)放电产生, 臭氧发生器以纯氧为气源, 含臭氧气体通过曝气头通入反应器内。

首先将滤后水水浴到特定温度, 温度恒定后开启磁力搅拌器, 并加入催化剂, 待催化剂在溶液中分散均匀后, 向滤后水中连续通入臭氧, 同时开始计时。反应过程中每隔一定时间取样, 当反应 20 min结束后, 停止通入臭氧。样品经过玻璃纤维膜 (Whatman, GF/F)过滤除去样品中的催化剂颗粒, 同时向样品中通入氮气以去除其中的剩余臭氧。

联用实验过程中, 首先单独通入臭氧 7 min或 12 min, 之后加入催化剂反应 (此时也通入臭氧), 单独臭氧氧化与催化臭氧氧化总的反应时间为 20 min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对滤后水的吸附情况

由于在催化臭氧氧化过程中, 催化剂对水中有机物的吸附以及臭氧对有机物的氧化同时存在, 为了更好的区分二者对滤后水的作用, 本文中首先考察了催化剂对滤后水中有机物的吸附效果。

从表 2中可以看出, FeOOH、MgO的吸附作用对 UV_{254}的影响有限, 由于 FeOOH吸附作用只使得原滤后水的 UV_{254}值降低了 7.83%, MgO的吸附作用使得原滤后水的 UV_{254}值降低了 12.44%。原因可能是由于水样经过膜滤之后, 水中的有机物等大多以溶解状态存在, 金属氧化物或金属氢氧化物对这些溶解性的有机物吸附有限。

表 2 不同催化剂对滤后水的后 UV_{254}、DOC 和 SUVA 的变化情况

Table 2 Variation of UV_{254}、DOC and SUVA after adsorption with catalysts

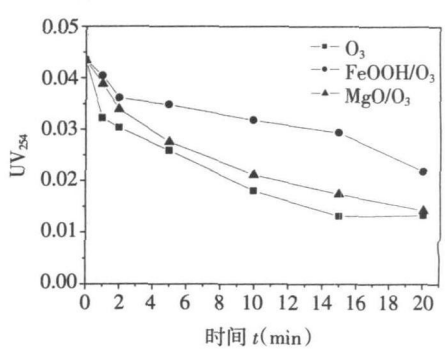
反应方式	UV_{254}		DOC		SUVA	
	数值(cm^{-1})	去除率(%)	数值($mg \cdot L^{-1}$)	去除率(%)	数值($L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$)	去除率(%)
FeOOH	0.040	7.83	2.63	1.87	1.52	6.14
MgO	0.038	12.44	2.43	9.33	1.56	3.67

2.2 滤后水经过臭氧催化氧化前后 UV_{254}变化情况

紫外吸光度 (UV_{254})是衡量水中有机物的综合指标, 它是通过在 254 nm 波长下测定水样的吸光度值, 其吸光度值直接反映了水中有机污染程度, 特别能反映出水中芳香族或共轭双键结构有机物的相对量, 与水中有机物含量、色度、THMs等的前体物有关[6], 水样直接以超纯水作为空白对照。

滤后水经过氧化之后的 UV_{254}的变化情况见图 1, 反应时间为 20 min。

从图 1中可以看出, 臭氧氧化具有很好的降低水中 UV_{254}的效果, 说明臭氧氧化可以有效地氧化破坏芳环和双键等结构。特别是单独臭氧氧化体现出了很高的去除水中 UV_{254}的效率, UV_{254}的去除率达到了 69.35%, 而 MgO催化臭氧氧化滤后水 UV_{254}的去除率为 67.05%, 与单独臭氧氧化对 UV_{254}的去除率相差不多。通过前期对羟基氧化铁催化臭氧氧化的研究可以知道, 羟基氧化铁在催化臭氧氧化有机物过程中会产生羟基自由基[7], 所以, 羟基氧化铁催化臭氧氧化过程中引起的 UV_{254}的降低可能是羟基自由基氧化与臭氧分子氧化共同作用的结果。



催化剂投加量为 100 $mg \cdot L^{-1}$, T=18 ℃

图 1 催化臭氧氧化后滤后水的 UV_{254} 变化情况

Fig. 1 Variation of UV_{254} value value of the filtered water after catalytic ozonations with catalysts

通常人们认为, 臭氧氧化过程控制氯化消毒副产物的原因是破坏了水中某些有机物的芳香碳结构和不饱和官能团[8-10], 由上面的研究可以知道, 单独臭氧氧化以及催化臭氧氧化都可以有效地降低滤后水的 UV_{254}, 因此, 它们都会控制氯化消毒副产物生成势。

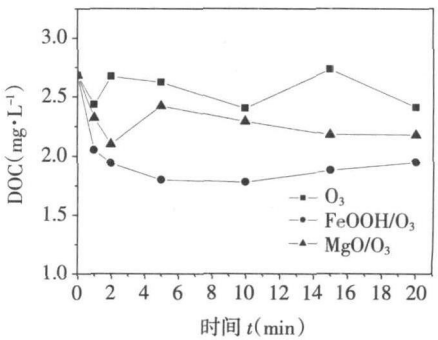
2.3 滤后水经过臭氧催化氧化前后 DOC的变化情况

DOC是体现水中有机物污染的综合指标之一, 它以碳含量来体现溶解性有机物的浓度, 本实验中的

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

DOC采用总有机碳测定仪进行测定, 所得到的溶液中 DOC值等于可溶的总碳量 TC值减去可溶的无机碳量 IC值, 即 DOC = TC - IC。臭氧氧化前后水中 DOC的变化可以体现出臭氧氧化对水中有机物的矿化程度。

从图 2中可以看出, 虽然 O_3 /FeOOH 对 UV_{254}的去除相对较低, 但 O_3 /FeOOH 对滤后水具有很好的矿化能力, 明显地提高了单独臭氧氧化对 DOC的去除效能, DOC的去除率达到了 27.24%, 单独臭氧氧化对 DOC的去除率只有 10.07%。相对于降低 DOC来说, 单独臭氧氧化降低 UV_{254} 的作用更加明显, 也就是说臭氧分子直接攻击 NOM 中的芳环或双键等活性点位, 通过开环或断键等将大分子有机物打碎成小分子有机物。



催化剂投加量为 100 mg·L⁻¹, T=18 ℃

图 2　催化臭氧氧化后滤后水的 DOC 变化情况

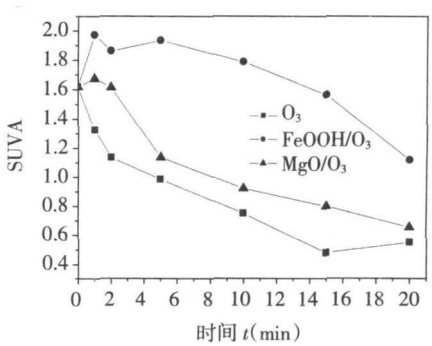
Fig. 2　Variation of DOC value of the filtered water after catalytic ozonations with catalysts

O_3 /MgO 对 DOC的去除率为 18.66%, 可能由于 MgO 对水中某些溶解性有机物有一定的吸附能力, 由于吸附而引起的 DOC去除达到了 9.33%, O_3 /MgO 过程中由于吸附以及氧化同时存在, 致使 DOC 去除率相对较高; O_3 / FeOOH 对滤后水的矿化程度明显好于单独臭氧氧化, 臭氧氧化可以明显提高滤后水水质。

2.4　滤后水经过臭氧催化氧化前后 SUVA 变化情况

SUVA 是通过计算得到的参数, 计算方法是将样品的 UV_{254}值 (以 cm^{-1}为单位)除以样品的 DOC值 (以 $mg \cdot L^{-1}$为单位), 得到的结果再乘以 100就得到了样品的 SUVA 值。Edzwald等人[11]认为 SUVA 值与水中腐殖质的表观分子量以及芳香性有一定关系, 可以间接地反映水中有机物的芳香度, 用来表征水中芳香性有机物或含不饱和双键有机物在总有机物中所占比例。SUVA 值较高时, 表示水中碳碳不饱和双键的含量较高, 与氯的反应活性高, 使得三卤甲烷生成量也会提高[12]。

由图 3中可以看出, 臭氧氧化 20 min后滤后水的 SUVA 显著降低, 相对于 DOC的去除来说臭氧氧化后芳香性的降低更明显, 特别是单独臭氧氧化以及 O_3 /MgO 对芳香性的去除尤为明显, SUVA 的去除率分别达到了 66.04% 和 59.24%, 单独臭氧氧化和 O_3 /MgO 大大降低了消毒副产物的产生危险。



催化剂投加量为 100 mg·L⁻¹, T=18 ℃

图 3　催化臭氧氧化后滤后水的 SUVA 变化情况

Fig. 3　Variation of SUVA value of the filtered water after catalytic ozonations with catalysts

在通常情况下臭氧的氧化作用包括两个方面: 一个是臭氧直接与污染物发生反应:

直接反应: 污染物 + O_3产物或是中间产物;

另外羟基自由基还会与污染物发生反应:

间接反应: 污染物 + OH 产物或是中间产物。

臭氧分子与羟基自由基的氧化还原电位有一定的差异, 臭氧分子氧化有机物具有一定的选择性, 单独臭氧氧化中臭氧分子只是氧化容易氧化的一些双键结构; 羟基自由基的标准氧化还原电位为 2.80 V[13], 它在氧化有机物时基本上不具有选择性, 羟基自由基与有机物的氧化速率常数大多在 $10^8 \sim 10^{10} M^{-1} S^{-1}$[14]。

由于天然水体中本身就有很多容易被臭氧分子氧化的物质, 同时还有一些可以催化臭氧氧化产生羟基自由基的物质, 二者的共同作用使得水中的有机物被氧化, 各种催化臭氧氧化反应中, 单独臭氧氧化与催化臭氧氧化有机物所占的比例并不相同。通过催化臭氧氧化对 UV_{254}以及 DOC的去除效果可以看出, 单独臭氧氧化只是将不饱和键氧化破坏, 并且将部分大分子降解为小分子, 对有机物的矿化程度非常有限; 而催化臭氧氧化 (特别是羟基氧化铁催化臭氧氧化)不但可以有效地将水中的大分子氧化成小分子, 而且可以有效地将水中的部分有机物矿化。

2.5　单独臭氧氧化与催化臭氧氧化联用处理滤后水效果

由于单独臭氧氧化具有很好地降低滤后水 UV_{254}的效果, 但 DOC去除效果相对较差, 而 O_3 /FeOOH 可以提高滤后水 DOC的去除率, 但臭氧氧化过程中的机理不同, 使得单独臭氧氧化或不同催化臭氧氧化作用的

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

目标物以及作用效果各不相同。通过前期对 O_3/CeO_2 氧化水中有机物的研究知道: O_3/CeO_2 对那些与 CeO_2 络合能力较强的有机物 (如某些羧酸类物质)有较好的氧化效果, 与 $O_3/FeOOH$ 和 O_3/MgO 的作用机理完全不同, 而单独臭氧氧化过程中又会产生大量的有机羧酸。为考察以单独臭氧氧化与 $O_3/FeOOH$ 或 O_3/CeO_2 联用是否会取得更好的效果进行了以下研究。臭氧单独氧化与催化臭氧氧化联用对水中 UV_{254}、DOC 和 SUVA 影响见表 3。

表 3　单独臭氧氧化与催化臭氧氧化联用对 UV_{254}、DOC 以及 SUVA 的影响

Table 3　Reduction of the UV_{254}、DOC and SUVA by ozone alone combined with catalytic ozonations

反应方式	UV_{254}		DOC		SUVA	
	数值	去除率(%)	数值($mg \cdot L^{-1}$)	去除率(%)	数值	去除率(%)
O_3	0.013 3	69.35	2.41	10.07	0.55	66.04
O_3/CeO_2	0.029 3	32.49	2.62	2.24	1.12	30.84
$O_3/FeOOH$	0.021 8	49.77	1.95	27.24	1.12	30.84
O_3(7 min)+O_3/CeO_2(13 min)	0.027 0	43.55	2.34	12.69	1.05	35.35
O_3(12 min)+O_3/CeO_2(8 min)	0.017 0	59.22	2.14	20.15	0.83	48.93
O_3(7 min)+$O_3/FeOOH$(13 min)	0.027 0	37.79	1.91	28.73	1.41	12.71
O_3(12 min)+$O_3/FeOOH$ (8 min)	0.024 0	44.70	2.33	13.06	1.03	36.39

从表 3中可以看出, O_3/CeO_2 对滤后水中的 UV_{254}以及 DOC的去除效果都相对较差, O_3/CeO_2 对 UV_{254} 以及 DOC的去除率分别只有 32.49%以及 2.24%。所以, 此时由于络合作用而引起的有机物降解作用并不明显。虽然 O_3/CeO_2 对滤后水 UV_{254}和 DOC的去除效率很低, 但是 O_3 与 O_3/CeO_2 联用可以有效地提高滤后水 UV_{254}和 DOC的去除, 其中 O_3(12 min) + O_3/CeO_2(8 min)对 UV_{254}去除率达到了 59.22%, 虽然小于单独臭氧氧化时的去除率, 但是 DOC 比单独臭氧氧化以及 O_3/CeO_2 都有明显提高, DOC 去除率达到了 20.15%。原因可能是由于 O_3/CeO_2 可以有效地去除水中吸附能力比较强的羧酸类物质, 它通过表面 Ce(Ⅳ)强 Lewis酸的配位络合能力, 使得单独臭氧氧化后的某些有机羧酸与催化剂表面 Ce(Ⅳ)络合, 从而提高了滤后水的矿化程度。

O_3(12 min) + $O_3/FeOOH$ (8 min)与单独臭氧氧化相比 UV_{254}去除率有所降低, DOC只是稍微有所提高, 相对于 $O_3/FeOOH$ 处理效果明显降低。

所以, 在实际工程应用中, 单独臭氧氧化与臭氧催化氧化联用或是不同催化性质的催化剂之间进行联用将是一个很好的选择。由于在催化柱中催化剂占有一定的体积, 在有效停留时间相同的情况下, 催化柱的体积要大于单独臭氧氧化柱的体积, 同时催化剂的费用相对较高, 臭氧催化氧化工艺的费用要远高于单独臭氧氧化的费用。对于大多数水体来说, 原水中本身就有一些可以催化臭氧的物质, 如果能够充分利用单独臭氧氧化的效果, 单独臭氧氧化之后再接催化臭氧氧化, 这样不但节省工程造价, 而且具有很好的处理效果, 将是以后臭氧催化氧化工艺的发展方向。

3　结　论

(1) FeOOH、MgO 对水中有机物吸附量都较少, 单独臭氧氧化可以显著降低滤后水的 UV_{254}值, 可以有效地降低芳香度以及含有共轭双键结构有机物含量, 但是对 DOC降低的并不明显。$O_3/FeOOH$ 和 O_3/MgO 对滤后水的矿化程度明显好于单独臭氧氧化, O_3/CeO_2 对滤后水中 DOC去除效果最差; 单独臭氧氧化以及 O_3/MgO 可以显著降低滤后水的 SUVA 值, 其去除率都在 60% 左右。

(2) O_3 与 O_3/CeO_2 联用可以有效地提高臭氧氧化滤后水 UV_{254}和 DOC的效果, 虽然 UV_{254}去除率略小于臭氧单独氧化时的去除率, 但是 DOC比单独臭氧氧化以及 O_3/CeO_2 都有明显提高。O_3 与 $O_3/FeOOH$ 联用没有明显地提高臭氧氧化效果。单独臭氧氧化与臭氧催化氧化联用或是不同催化性质的催化剂之间进行联用将是今后臭氧深度处理的发展方向。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献

[1] SINGER P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products [J]. Water Sci Technol, 1999, 40(9): 25-30.

[2] GRACIA R, CORTES S, SARASA J, et al. TiO_2 catalysed ozonation of raw Ebro river water [J]. Water Res, 2000, 34: 1525-1532.

[3] 王　群, 杨　一, 刘娟昉, 等. 二氧化铈催化分解水中臭氧的性能研究 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(11): 1-3.

[4] WANG Q, YANG Y, ZHAI X D, et al. Study on the relationship between the decomposition rate of ozone and the removal rate of MTBE in catalytic ozonation [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2010, 27(2): 1-5.

[5] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Res, 1981, 15(4): 449-456.

[6] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.

[7] 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): 78-82.

[8] CHANG C N, MA Y S, ZING F F. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation [J]. Chemosphere, 2002, 46(1): 21-30.

[9] PARK J S, CHOI H, AHN K H, et al. Removal mechanism of natural organic matter and organic acid by ozone in the presence of goethite [J]. Ozone Science and Engineering, 2004, 26(2): 142-151.

[10] 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.

[11] EDZWALD J K, BECKER W C, WATTIER K L. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors[J]. JAWWA, 1985, 77(4): 122-132.

[12] 张永吉, 南　军, 周玲玲, 等. 高锰酸钾对水中天然有机物氯化活性的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1799-1801.

[13] PARSONS S A, WILLIAMS M. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment[M]. IWA Publishing, London, UK: 2004: 1-6.

[14] YAO D, HAAG W R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants[J]. Water Res, 1991, 25: 761-773.

Study on the ozonation of the filtered water with different catalysts

WANG Qun[1], LIU Juan-fang[2], MA Jun[3], YANG Yi[3], LU Xing-lin[3]

(1. School of Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. Department of Construction, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In order to investigate the effects of NOM by catalytic ozonation, FeOOH, MgO and CeO_2 were used as catalysts to enhance the ozonation of natural organic matter in the filtered water. The results showed that the UV_{254} value of the filtered water was reduced significantly by the ozonation with ozone alone, but the variation of DOC value was not obvious. O_3/FeOOH could improve the removal of the DOC. Although cerium oxide behaves poor catalytic oxidation efficiency of NOM, the use of cerium oxide in catalytic ozonation after ozone alone could significantly increase the removal of the UV_{254} and DOC. So, ozone alone combined with the catalytic oxidations would be the development direction of advanced ozonation processes.

Key words: catalytic ozonation; filtered water; ozone alone; cerium dioxide; iron hydroxide

(上接第 240页)

Cloning and sequence analysis of the xylitol dehydrogenase gene(*xyl2*) from *Pichia stipitis*

SUN Bo, GE Jing-ping

(Key Laboratory of Microbiology, College of Life Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: According to the character that the sequences of xylitol dehydrogenase are similar, a pair of primers were designed in order to obtain the sequence of the xylitol dehydrogenase gene in *Pichia stipitis* CICC1960. The fragment was about 1 092 bp that encoding 363 amino acids. Using the softwares of bioinformatics, this sequence was analyzed in the fields of homology, composition of amino acid and hydrohobicity. In addition, calculations of phosphoryration sites, conserved domains analysis and secondary and tertiary structure were carried out. The results showed that the fragment was xylitol dehydrogenase gene in *Pichia stipitis* CICC1960.

Key words: *Pichia stipitis* CICC1960; xylitol dehydrogenase; sequence analysis; structure prediction

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net