

超声波催化臭氧去除滤后水中有害有机物

郭文娟^{1,2}, 张光明^{2*}, 马军²

(1.北京市市政工程设计研究总院 北京 100008; 2.哈尔滨工业大学市政环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要 文章以松花江水为原水 研究其滤后水的深度处理 包括臭氧氧化、超声波处理及超声波催化臭氧氧化工艺。研究重点为有毒有害有机物(POPs)在深度处理前后的变化。采用 GC-MS 进行了定性分析与半定量分析。结果表明超声波催化臭氧氧化对有毒有害类物质有非常明显的去除效果。超声处理、臭氧氧化、超声波催化臭氧氧化 10min 后有有毒有害有机物的去除率高达 62.8%、88.0%、90.6% 其中内分泌干扰物(EDCs)的去除可分别达到 17.88%、5.77%和 94.93%。可见超声波催化臭氧氧化对有毒有害及内分泌干扰类物质去除有十分明显的优势。

关键词 超声波催化; 臭氧氧化; EDCs; POPs

中图分类号 X131.2 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2010.11.012 文章编号 1003-6504(2010)11-0054-03

US/O₃ Removal of Hazardous Chemicals from Filtered Water

GUO Wen-juan^{1,2}, ZHANG Guang-ming^{2*}, MA Jun²

(1.Beijing General Municipal Engineering Design and Research Institute, Beijing 100008, China;

2.SKLUWRE, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Advanced treatment technologies including sonication, ozonation and sonication/ozonation using the filtrate from source water of Songhua River were studied to investigate the control of hazardous organic materials. GC-MS was used to quantify the organic substrates. Results showed that sonolysis, ozonation and US/O₃ were all effective in degrading the poisonous and harmful matters. After 10min oxidation, the removal efficiency of harmful substances reached 62.8%, 88.0% and 90.6% respectively while removal efficiency of endocrine disrupt chemicals (EDCs) reached 17.88%, 5.77% and 94.93% respectively. Results proved that ultrasound significantly enhanced ozone oxidation in pollutant control.

Key words: ultrasound enhancement; ozone oxidation; EDCs; POPs

工业发展使我国江河湖泊受到大面积污染 2006 年调查显示我国主要江河中 III 类以下水体超过 45% 主要污染为高锰酸钾指数、氨氮,以及大量低浓度有机物。在这些低浓度有机物中,包括持久性有毒有害污染物(POPs)及内分泌干扰物(EDCs)。这些物质浓度仅在几 mg/L 甚至 μg/L,但具有较高的毒性,部分具有三致效应。它们均为亲脂性物质,进入人体后,发生积累,长期饮用受 POPs 及 EDCs 污染的水,会对人身健康造成严重威胁。而常规水处理工艺的处理对象为浊度、致病菌,无法有效去除这些低浓度有毒有害有机污染物。深度处理成为必要。深度处理中应用最广泛的是臭氧氧化,然而,臭氧选择性高、出水水质不稳定,通常需要与其它技术联用^[1]。研究发现,超声波可以有效地促进臭氧氧化,提高臭氧利用效率,加快污染物降解速度,加深有机物矿化程度^[2-4]。超声波氧化高效、无二次污染,是一种有潜力的均相催化技术。

本论文以受污染的松花江水为原水,通过混凝-沉淀-过滤等常规处理后,进行深度处理。比较了臭氧氧化、超声波氧化、超声波催化臭氧氧化(US/O₃)三种工艺对其中有有毒有害有机污染物的去除效果。

1 试验方法与材料

1.1 设备与水样

本试验采用昆山市超声仪器有限公司生产的 KQ50 超声波反应器,功率 50W,频率 40kHz;采用哈尔滨久久电化学工程有限公司生产的 DHX-SS-1G 臭氧发生器。所用滤后水取自哈尔滨某水厂,水质指标如表 1 所示。

1.2 深度处理

超声波氧化:取 500mL 滤后水水样至超声反应器中进行处理,声密度 0.1W/mL,反应时间 10min。臭氧氧化:臭氧氧化试验在臭氧反应器中进行,臭氧投

收稿日期 2009-04-20 修回 2009-07-06

基金项目 国家支撑计划(2006BAC19B04) 363 项目资助(2007AA062339)

作者简介 郭文娟,工学硕士,助理工程师,研究方向饮用水深度处理(手机)13654584670(电子信箱)guowenjuan.2007@yahoo.com.cn。

表 1 实验所用滤后水水质参数
Table 1 Water quality of filtrate

参数	高锰酸盐指数 (mg/L)	UV ₂₅₄ (1/cm)	浊度 (NTU)	NH ₃ -N (mg/L)	有机碳 (mg/L)	pH
数值	3.2~4.2	0.05~0.08	0.4~1.3	0.06~0.23	3.7~5.6	7.7~7.9

量分别为 1mg/L、3mg/L ,反应时间 10min ,反应结束后用 N₂ 吹脱剩余臭氧。超声波催化臭氧氧化 :取 500mL 滤后水水样至超声反应器中 ,在投加饱和臭氧水的同时开启超声波发生器。反应时间 10min ,反应结束后用 N₂ 吹脱剩余臭氧。

1.3 样品预处理与分析

水样预处理：主要通过水样抽滤-SPE 柱活化-富集-洗脱-洗脱液的干燥-浓缩五步完成。水样中的有机物采用固相萃取柱(SPE)(Envi-18 , Supelco)富集。SPE 采用医用聚丙烯柱体制作 ,容积 3mL ,内装 500mg 键合于硅胶上的 C₁₈ 吸附剂 ,可以分离和富集非极性和弱极性物质。前处理中所用的容器和量器均经过铬酸洗液、自来水、蒸馏水分别清洗 3 次 ,在烘箱内以 105℃ 烘干后备用。浓缩后水样采用 Agilent 6890NGC-Shimadzu5973MSD 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行有机物分析。高锰酸盐指数采用标准方法测定。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸盐指数的变化

超声处理、臭氧氧化(1mg/L、3mg/L)及 US/O₃ 组合工艺 (0.1W/mL+1mg/L 臭氧、0.1W/mL+3mg/L 臭氧) 分别处理滤后水 ,10min 后取样测定高锰酸盐指数 结果见图 1。

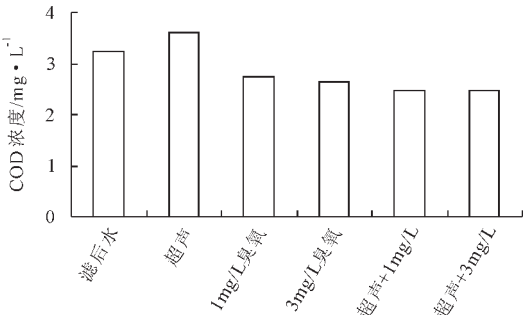


图1 深度处理后高锰酸盐指数变化
Fig.1 COD change after advanced treatments

可以看出 ,US/O₃ 对高锰酸盐指数的去除效果明显好于臭氧氧化。反应 10min 后 ,0.1W/mL+3mg/L 臭氧氧化、0.1W/mL+1mg/L 臭氧氧化、3mg/L 臭氧氧化、1mg/L 臭氧氧化 COD 去除率分别为 23.8%、23.3%、18.4%、15.3%。这是因为超声波促进了臭氧溶液中·OH 的生成 ,而·OH 是自然界中最强的氧化剂 ,从而提高了高锰酸盐指数的去除。此外 ,超

声辐照增加了水的紊动强度 ,降低液膜厚度 ,减少阻力 ,使得臭氧传质速率常数 K_{La} 的增大^[5] ,从而使得臭氧与有机物充分接触反应 ,提高氧化去除能力。然而 ,在高臭氧浓度下 ,施加超声波的优势并不明显 ,这说明较高臭氧浓度下 ,臭氧分子直接反应成为主导 ,而·OH 可能被臭氧消耗或是发生复合反应而泯灭。因此 ,低浓度臭氧氧化时超声波催化效果更好。

2.2 滤后水中有害有机物的去除

滤后水中共检出 57 种微量有机物 ,按其官能团分类百分比如图 2。可见松花江受到了较为严重的污染 ,经过常规处理后 ,仍然含有多种有机物如烷烃、芳香烃、酚、醇、酸和酯、腈、卤代烃、酞酸酯、及多芳环有机物。其中酞酸酯类、酚类、腈类、苯系物类等都属于有毒有害有机物。其中 EDCs 有 5 种 ,我国优先污染物 8 种 ,美国 EPA 优先污染物 13 种。

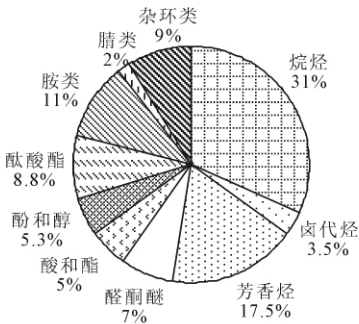


图2 滤后水中有机物种类(共57种)
Fig.2 Organic chemicals in the filtered water

表 2 总结了超声处理、臭氧氧化及 US/O₃ 氧化后水体中有害有机物的去除情况。可以看出 ,这三种工艺对滤后水中有害有机物的总去除率分别为 62.8%、88.0%、90.6%。其中 US/O₃ 对腈类可以实现 100% 的去除。

表 2 深度处理后有害有机物的去除
Table 2 Removal of hazardous organics after advanced treatments

污染物	超声波氧化 (%)	臭氧氧化 (%)	US/O ₃ (%)
腈类	72.7	92.8	100.0
酚类	28.2	87.3	89.2
卤代烃	82.6	38.5	22.7
苯系物	-1.7	30.1	33.5
酞酸酯	91.2	96.9	99.4
总计	62.8	88.0	90.6

注 :以 GC-MS 谱图面积计算 ,不是污染物浓度。

2.3 滤后水中优先控制污染物的去除效果

表 3 总结了这三种工艺对于滤后水中我国优先控制污染物的去除情况。可以看出,对于这些物质,US/O₃比臭氧氧化及超声处理去除率分别提高了7.8%和38.2%。这主要是由于这些优先控制污染物均属芳香烃化合物,而臭氧容易与有机物分子结构中电子云密度较高的部分发生亲电取代反应。超声波促进了臭氧的分解,产生具有更高活性的·OH,使得臭氧与水中有机物反应速率加快。

2.4 EDCs 去除效果

滤后水中检出 5 种 EDCs,其中邻苯二甲酸酯类具有较强内分泌干扰活性,1,2-苯二羧酸-(2-乙基己基)酯毒性最强,还是潜在致癌物。目前各国对邻苯二甲酸酯均规定了最高浓度限值,中国为 8μg/L,美国为 6μg/L。表 4 总结了三种深度处理工艺对这些物质的去除。三种工艺对水中 EDCs 均有去除相应,超声处理、臭氧氧化、US/O₃后出水中 EDCs 分别为 4 种、3 种、2 种,而 US/O₃效果最佳。1,2-苯二羧酸-(2-乙基己基)酯经臭氧氧化后浓度急剧下降,经 US/O₃氧化后基本消失。

表 3 中国优先控制污染物去除效果
Table 3 Removal of China's priority pollutants

项目	滤后水峰面积	超声处理去除率(%)	臭氧氧化去除率(%)	US/O ₃ 去除率(%)
甲苯	-	**	-	-
乙苯	5798433	100.0	36.9	100.0
邻二甲苯	4473106	100.0	41.3	100.0
对二甲苯	3897657	-172.5	81.5	28.6
间二甲苯	-	-	-	**
酞酸二丁基酯	19164567	1.2	65.3	92.9
四氯乙烷	-	-	**	-
萘	18849882	94.7	100.0	70.8
总计	52183645	37.4	67.8	75.6

注:“**”表示新生成的物质,“-”表示未检出。

表 4 EDCs 去除效果
Table 4 Removal of EDCs

	滤后水峰面积	超声处理去除率(%)	臭氧氧化去除率(%)	US/O ₃ 去除率(%)
邻苯二甲酸二丁基酯	19164567	1.24	65.25	92.87
1,2-苯二羧酸-(2-乙基己基)酯	106723093	0.35	100.00	100.00
2,2',5,5'-四氯-1,1'-联苯	29274879	100.00	56.95	100.00
苯乙烯	7128866	-25.14	-10.57	-16.61
2,4-二(1,1-二甲基乙基)酚	28472786	21.13	100.00	100.00
总峰面积	190764191	17.88	85.77	94.93

3 结论

本文对比研究了超声波催化臭氧工艺及超声处理、臭氧氧化工艺对松花江滤后水中有机物及有毒有害物质的去除效能,结果表明:滤后水经超声臭氧处理后毒性大幅降低,超声波催化臭氧较臭氧氧化、超声处理更能有效降低水体毒性。

[参考文献]

[1] 彭人勇,丁禄彬,刘淑娟.利用臭氧和 Fenton 试剂处理石化含硫废水的研究[J].环境科学与技术 2008 31(6A) 374-376. Peng Ren-yong , Ding Lv-bing , Liu Shu-juan. Treatment of sulfur-contained wastewater from petrochemistry by ozoen and Fenton reagent[J]. Environmental Science & Technology,

2008 31(6A):374-376.(in Chinese)
[2] T M Olson , P R Barbier. Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone[J]. Water Research , 1994 , 28 (6) :1383-1391.
[3] 陆炜. 超声波强化臭氧降解松花江水源源水污染效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 , 2005. Lu Wei. Ultrasound Enhanced Ozonation for Degradation of Songhua River Water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology 2005.
[4] 张光明,张盼月,张信芳. 水处理高级氧化技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社 , 2007. Zhang Guang-ming , Zhang Pan-yue , Zhang Xin-feng. Advanced Oxidation Technology for Water Treatment[M]. Harbin: Press of Harbin Institute of Technology 2007. (in Chinese)