

负载型 FeOOH 催化臭氧氧化对 HAA sFP 的控制效果

鲁金凤¹, 张涛², 刘艳芳¹, 曾有文¹, 马军³, 何茹³

(1 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071; 2 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085; 3 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 考察了在连续流体系中, 滤后水经负载型羟基氧化铁 (FeOOH) 催化臭氧氧化后 5 种卤乙酸的生成势 (HAA sFP)。结果发现, 经负载型 FeOOH 催化臭氧氧化后, 滤后水的 HAA sFP 比单独臭氧氧化后的降低了 33.1%, 对 TOC 较高的去除率及 $\cdot\text{OH}$ 对卤代活性位较高的破坏能力, 可能是连续流体系中催化臭氧氧化进一步控制 HAA sFP 的主要原因。同时还考察了 Br^- 浓度、 O_3 投量及停留时间对连续流体系中催化臭氧氧化控制滤后水中 HAA sFP 的影响。结果表明, 在不同的反应条件下, FeOOH 催化臭氧氧化都表现出明显控制 HAA sFP 的优势。 Br^- 浓度的增加提高了溴代 HAA s 的比例, 当 $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 时, FeOOH 催化臭氧氧化降低滤后水中 HAA sFP 的优势相对更明显。增大臭氧投量和延长接触氧化的停留时间都能使 FeOOH 催化臭氧氧化滤后水中的 HAA sFP 值进一步降低。

关键词: 连续流; 负载型羟基氧化铁; 催化臭氧氧化; 卤乙酸生成势

中图分类号: TU 991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)19-0049-05

Control of HAA s Formation Potential Using Supported Goethite-catalyzed Ozonation

LU Jin-feng¹, ZHANG Tao², LIU Yan-fang¹, ZENG You-wen¹, MA Jun³, HE Ru³

(1 College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract Five haloacetic acids formation potentials (HAA sFP) of filtered water after catalytic ozonation with supported ferric hydroxide (FeOOH) were investigated in a continuous flow reactor. HAA sFP of filtered water after catalytic ozonation with supported FeOOH are 33.1% lower than those after ozonation alone. The higher TOC removal rate and higher reactivity of hydroxyl radical may be the main reasons for the further control of HAA sFP by the catalytic ozonation with supported FeOOH . The effects of bromide concentration, ozone dosage and contact time on the HAA sFP after catalytic ozonation were investigated. The catalytic ozonation shows a significant advantage over ozonation alone in controlling HAA sFP under different conditions. High bromide concentration results in the predominance of brominated HAAs, and more significant reduction of HAA sFP after catalytic ozonation with supported

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50708108); 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目 (10JCYBJC03500); 南开大学青年教师及海外留学归国人员资助项目 (65010371)

FeOOH is observed at bromide concentration of 1 mg/L. Furthermore, HAA sFP of filtered water after catalytic ozonation with supported FeOOH are gradually decreased with increasing ozone dosage and extending the contact time.

Key words continuous flow; supported ferric hydroxide (FeOOH); catalytic ozonation; halacetic acid formation potential

我国新的饮用水标准增加了对自来水出厂水中卤乙酸 (HAAs) 浓度的限定, 为了满足新的饮用水标准, 需要在传统水处理工艺的基础上增加一些深度处理技术来降低水中的卤乙酸生成势 (HAA sFP)。催化臭氧氧化是一种高效去除水中有机污染物的饮用水深度处理技术, 近年来倍受关注。笔者通过实验室静态试验研究, 已经发现羟基氧化铁 (FeOOH) 催化臭氧氧化比单独臭氧氧化更能明显抑制三卤甲烷生成势 (THM sFP)^[1] 和 HAA sFP^[2], 是降低滤后水中 THM sFP 和 HAA sFP 的一种有效方法。为了明确这种金属氧化物催化臭氧氧化技术在实际生产中的可行性, 笔者在静态试验的基础上, 把 FeOOH 负载到沸石载体上, 考察负载型 FeOOH 催化臭氧氧化在连续流体系中对滤后水中 HAA sFP 的作用效能。前期研究已表明, 在连续流体系中, 经负载型 FeOOH 催化臭氧氧化后滤后水中的 THM sFP 比单独臭氧氧化后低得多^[3]。笔者进一步考察了在连续流动态体系中, 滤后水经负载型 FeOOH 催化氧化后 5 种卤乙酸生成势的情况, 并比较了不同运行条件对 HAA sFP 的影响, 旨在为金属氧化物催化臭氧氧化在实际生产中的应用提供一定的依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示。连续流臭氧氧化和催化臭氧氧化反应柱都采用耐高温的玻璃柱, 其内径为 40 mm、高为 550 mm, 距底 50 mm 处固定有 G-3 型砂芯曝气板。用蠕动泵和反应柱进水管上的止水夹

调节流量, 使两反应柱的出水流量相等, 保证其在反应柱内的停留时间一致。之后连续进水, 同时通入由 XFZ-58I 型臭氧发生器制得的臭氧。由蠕动泵打入反应器底部的滤后水逆流向上, 经接触氧化反应后, 由出水口出水。除取样时段的出水收集外, 其余出水均由下水道排掉。臭氧尾气由 2% 的 KI 溶液吸收。装置启动后, 连续运行 5 h 后关闭。分别在运行 0.5、1、3 和 5 h 时取水样进行分析。

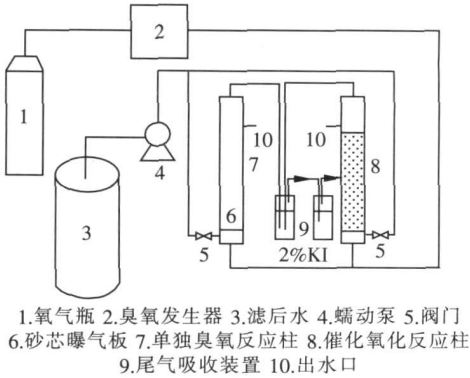


图 1 试验装置示意

Fig 1 Schematic diagram of experimental reactor

1.2 原水水质及催化剂制备

原水为某自来水管厂的滤后水。该水厂的处理工艺为: 硫酸铝混凝 / 斜板沉淀 / 石英砂过滤。该滤后水需先经 1 μm 玻璃纤维滤膜过滤以避免悬浮物对试验的影响。膜滤后水的水质如表 1 所示。滤后水中 Br^- 浓度较低未能检出, 为综合考察溴代的 HAA s 人工投加了 KBr 。

表 1 滤后水水质

Tah 1 Quality 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 / °C
范围	0.5~0.7	3.6~3.8	0.075~0.078	2.08~2.05	7.6~7.8	<0.05	17~18
均值	0.60	3.7	0.077	2.07	7.7	<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, 60 °C 下反应 2 d 用超纯水反复洗净后烘干。

1.3 分析方法

HAA sFP 参照 AWWA Standard Method (1992) 测定。HAA s 按照 USEPA Method 552.3 测定。采用

Agilent 6890 气相色谱 (ECD 检测器, 尺寸为 30 m × 0.25 mm 的 DB-5 型硅胶柱)。

TOC: Jena3100 TOC 测定仪; Br⁻: Dionex 4500i 型离子色谱 (DNPA C AS4- SC 阴离子柱, 淋洗液中 NaHCO₃: NaCO₃ = 1.7 mmol/L : 1.8 mmol/L, v = 1.0 mL/min); UV₂₅₄: 752 型紫外可见分光光度计。

2 结果与讨论

由于在连续流过程中, 4 个取样时段的出水水质相差不大, 以下催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后的 HAA sFP 结果都采用 0.5、1、3 和 5 h 这 4 个取样点测得的 HAA sFP 的平均值来表示。

2.1 催化臭氧氧化对 HAA sFP 的控制作用

催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后的滤后水经氯化试验后, 5 种 USEPA 优先控制的 HAA s 只检测出 DCAA、TCAA 和 DBAA 这 3 种, MBAA 和 MCAA 的浓度在检出限以下。在连续流体系中, 两种氧化方式都在一定程度上降低了滤后水的 HAA sFP (见图 2); 和静态试验中的规律一致, 负载型 FeOOH 催化氧化也表现出了比单独臭氧氧化更好的控制 HAA sFP 的优势。经 FeOOH 催化氧化后, 滤后水的 HAA sFP 降为原来的 60.1%, 比单独臭氧氧化后的降低了 33.1%, 其中, DCAA、TCAA 和 DBAA 的生成势分别比单独臭氧氧化的降低了 31.0%、34.6% 和 32.4%。

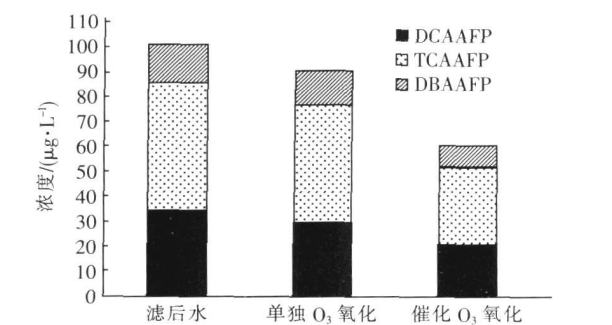


图 2 单独臭氧氧化和催化臭氧氧化后含溴滤后水中 HAA sFP 的变化

Fig 2 Variation of HAA sFP of filtered water containing bromide after ozonation and catalytic ozonation

同时还考察了连续流运行过程中不同取样时段相应的 TOC 变化情况 (见表 2)。运行稳定后, 单独臭氧氧化对 TOC 的去除率只有 8.1% ~ 13.5%; 而 FeOOH 催化氧化后滤后水的 TOC 浓度降低了 25.9% ~ 31.1%。这表明, 在连续流体系中, 催化臭

氧化较单独臭氧氧化更能降低滤后水中 HAA sFP 的原因仍然与催化臭氧氧化对 TOC 的去除率较高有关。此外, 前期研究表明 FeOOH 能促进 O₃ 分解生成 ·OH^[4], ·OH 没有选择性, 对滤后水中一些和臭氧反应活性低的组分也有较强的氧化能力^[5]。因此, 除了对 TOC 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 HAA sFP 的原因。

表 2 臭氧氧化和催化氧化对 TOC 的去除率

Tab 2 Removal rate of TOC in filtered water after ozonation and catalytic ozonation with supported FeOOH

项 目		单独 O ₃ 氧化		催化 O ₃ 氧化	
		TOC / (mg · L ⁻¹)	TOC 去除率 / %	TOC / (mg · L ⁻¹)	TOC 去除率 / %
取样时间 / h	0.5	3.40	8.1	2.74	25.9
	1	3.32	10.3	2.64	28.6
	3	3.20	13.5	2.55	31.1
	5	3.24	12.4	2.67	27.8

2.2 溴离子浓度对 HAA sFP 的影响

水中 Br⁻ 的浓度会影响氯化消毒副产物中 HAA s 的种类分布^[6]。研究采用在滤后水中投加不同浓度 (Br⁻ 浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0 mg/L) KBr (分析纯, 500 °C 下烘 2 h) 的方法, 来考察不同 Br⁻ 浓度对连续流催化氧化体系控制 HAA sFP 的影响。结果表明, 随着 Br⁻ 浓度的升高, 催化氧化和单独臭氧氧化后 HAA sFP 的变化趋势基本一致: DBAA 的生成势都升高, 且在总的 HAA sFP 中所占比例不断提高; 而 TCAA 和 DCAA 的生成势急剧降低。当 Br⁻ 浓度 > 2.0 mg/L 时, TCAA 由之前的 HAA s 主导物种转变成了所占比例较小的次要物种, 而 DBAA 则一跃成为 HAA s 的主导物种。这与文献 [7、8] 报道的结论一致。

当 [Br⁻] = 0 ~ 3 mg/L 时, 连续流 FeOOH 催化氧化使得这 3 种 HAA s 的生成势都低于同条件下单独 O₃ 氧化后的结果。值得注意的是, 人为加入 Br⁻ 后, FeOOH 催化氧化进一步降低滤后水中 HAA sFP 的幅度总体都比不加入 Br⁻ 时的大。这可能是因为, Br⁻ 的引入改变了各种 HAA 生成势的浓度和所占比例; 而 FeOOH 催化氧化破坏各种 HAA 前驱物的能力也不尽相同, 研究显示, FeOOH 催化氧化控制溴代 HAA (DBAA) 生成势的效能普遍较高, 而这种较高的破坏溴代 HAA 前驱物结构的优势在水中 Br⁻ 浓度约为零时无法体现出来。因此, 未添加 Br⁻

时, FeOOH 催化氧化降低 HAA sFP 的幅度相对较低。当 $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 时, FeOOH 催化氧化控制滤后水中 HAA sFP 的效能相对最高, DCAA 、 TCAA 、 DBAA 的生成势和总 HAA s 的生成势较单独 O_3 氧化后的分别低了 37.2%、40.3%、40.4% 和 39.4%。当 Br^- 浓度过高时, 由于存在 Br^- 消耗 $\cdot\text{OH}$ 等氧化剂的问题, 减少了 NOM 卤代活性位与氧化剂的反应几率, 从而在一定程度上降低了 FeOOH 催化氧化控制 HAA sFP 的效能。

2.3 臭氧投量对 HAA sFP 的影响

在连续流试验中, 对比考察了 3 种初始臭氧投量下单独臭氧氧化和 FeOOH 催化氧化滤后水中的 HAA sFP 变化情况。三种臭氧投量对应的 O_3/TOC 值分别为 0.19、0.95 和 1.35。随臭氧投量的升高, 臭氧氧化滤后水中的 DCAA 、 TCAA 生成势和总 HAA sFP 值都是先降低后升高, 而 DBAA 的生成势则是先升高后降低。这可能是因为这 3 种 HAA s 的前驱物各不相同, 且不同浓度的臭氧对 DCAA 、 TCAA 、 DBAA 前驱物的破坏能力也不尽相同。研究表明, β -酮酸结构是 TCAA 、 DCAA 的前驱物结构^[9], 而该结构中由于存在 $\text{C}=\text{C}$ 结构, 在较高臭氧投量下容易被破坏, 从而降低了 DCAA 、 TCAA 的生成势; 继续增加臭氧投量, NOM 中的一些其他结构可能被进一步氧化而形成了更多的 DCAA 、 TCAA 的前驱物; DBAA 的生成势规律则可能还与不同 O_3 投量下 Br^- 转化成较多的 HBO 或进一步转化成不参与取代反应的 BO_3^- 有关。

与单独臭氧氧化相比, FeOOH 催化氧化滤后水的 HAA sFP 值随臭氧投量的增大而持续减小。其中, DBAA 的生成势随臭氧投量的变化趋势与单独臭氧氧化的相同, DCAA 和 TCAA 的生成势则都随着臭氧投量的增大而减小。当 $[\text{O}_3]_0 = 3.5 \text{ mg/L}$ 时 ($\text{O}_3/\text{TOC} = 0.95$), FeOOH 催化氧化就表现出了很强的破坏 HAA s 前驱物的效能, 继续增大臭氧投量, 滤后水的 HAA sFP 只是略微降低。而在 $\text{O}_3/\text{TOC} \approx 1$ 时, FeOOH 催化氧化 NOM 所生成的小分子醛酮副产物的浓度也最高^[10], 这表明在该臭氧投量下, FeOOH 催化氧化破坏 NOM 的作用很强。因此, 尽管在 $[\text{O}_3]_0 = 5 \text{ mg/L}$ 的条件下, 催化臭氧氧化控制 HAA sFP 的优势最明显 (比单独臭氧氧化后的降低了 35.42%), 但出于经济、技术等考虑, 建议在生产中采用 $\text{O}_3/\text{TOC} \approx 1$ 的中等臭氧投量。

2.4 停留时间对 HAA sFP 的影响

在该连续流氧化试验中, 通过调节出水流量来实现滤后水在反应柱内不同的接触氧化停留时间。试验分别考察了 3 种接触氧化停留时间下, 连续流 FeOOH 催化氧化滤后水中 HAA sFP 的变化规律。结果表明, 随着停留时间的延长, 单独臭氧氧化后的 HAA sFP 呈先升高后降低的趋势, 而催化氧化后的 HAA sFP 则随停留时间的延长而逐步降低。这表明 FeOOH 催化氧化所产生的 $\cdot\text{OH}$ 比臭氧氧化 HAA s 前驱物或卤代位的能力强; 随着停留时间的延长, 催化剂和臭氧的接触时间相应延长, 更多的臭氧被分解而生成了较多的 $\cdot\text{OH}$, 这就使滤后水中较多的 HAA s 前驱物或卤代活性位被进一步破坏, 从而进一步降低了滤后水的 HAA sFP 。

3 结论

① 负载型 FeOOH 催化氧化在连续流试验中, 仍然表现出了比单独臭氧氧化更为明显的控制滤后水中 HAA sFP 的优势。 FeOOH 催化氧化对 TOC 较高的去除率和 $\cdot\text{OH}$ 对卤代活性位较高的破坏能力, 则是造成催化臭氧氧化这种优势的主要原因。

② Br^- 浓度的增加提高了溴代 HAA s 的比例。在连续流体系中, 催化氧化对不同溴离子含量 ($0 \sim 3 \text{ mg/L}$) 的滤后水, 都表现出了比单独臭氧氧化更为明显的降低 HAA sFP 的优势, 在 $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 时, FeOOH 催化氧化降低滤后水中 HAA sFP 的效能相对最高, 比单独臭氧氧化后的降低了 39.4%。

③ 在连续流试验中, 在 $\text{O}_3/\text{TOC} = 0.19 \sim 1.35$ 的臭氧投量范围内, FeOOH 催化氧化都表现出了明显控制 HAA sFP 的优势, 且催化氧化后的 HAA sFP 随臭氧投量的增大而不断降低。

④ 随着接触氧化停留时间的延长, 臭氧氧化滤后水中的 HAA sFP 值先升高后降低, 而 FeOOH 催化氧化后的 HAA sFP 则随停留时间的延长而逐步降低。这可能与催化氧化产生了比臭氧氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$ 有关。

参考文献:

- [1] 鲁金凤, 张涛, 马军, 等. 羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水 THMs 生成势的控制作用 [J]. 环境科学, 2006, 27(5): 935-940.
- [2] 张涛, 鲁金凤, 马军, 等. 羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水卤乙酸生成势的影响 [J]. 环境科学, 2006, 27

(8): 1580- 1585.

[3] 鲁金凤, 马军, 何如, 等. 负载型 FeOOH 催化臭氧氧化对 THMFP 的控制效果 [J]. 中国给水排水, 2008 24(15): 32- 35

[4] 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- 84

[5] von Gunten U. Ozonation of drinking water Part I . Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Res 2003, 34(7): 1443- 1467.

[6] Cowman G A, Singer P C. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances[J]. Environ Sci Technol 1996, 30(1): 16- 24

[7] Chang E E, Chiang P C, Lin H T, *et al*. Effect of bromide and ammonia on the formation of ozonation and chlorination by-products[J]. Pract Period Hazard Toxic

Radioact Waste Manage 2008, 12(2): 79- 85.

[8] Pournoghaddas H, Stevens A A, Kiman R N, *et al*. Effect of bromide ion on formation of HAA s during chlorination[J]. JAWWA, 1993, 85(1): 82- 87.

[9] Jolley R L. Water Chlorination Chemistry, Environmental Impact and Health Effects[M]. Chelsea Mich: Lewis Publishers 1990

[10] Zhang Tao, Lu Jinfeng, Ma Jun, *et al*. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered riverwater[J]. Water Res 2008, 42(6- 7): 1563- 1570

电话: (022) 23503730

E-mail: lujinfeng625@126.com

通讯作者: 张涛

收稿日期: 2010- 04- 04

(上接第 48 页)

水质的要求更加严格。

② 采用颗粒活性炭 /超滤 /紫外消毒组合工艺深度处理模拟的世博园区生活供水, 最终出水浊度、COD_{Mn}、UV₂₅₄和细菌总数分别为 0.155 NTU、0.35 mg/L、0.009 cm⁻¹和零, 达到了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《饮用净水水质标准》(CJ 94—2005)的要求, 同时也满足世博会直饮水水质推荐标准的要求。由此证明, 颗粒活性炭 /超滤 /紫外消毒组合工艺用于制备直饮水是可行的。

参考文献:

[1] 杨叶梅, 朱凤鸣, 邹学贤. 饮用水中痕量有机污染物固相萃取气相色谱-质谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(1): 69- 71

[2] Bove F, Shin Y, Zeitz P. Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: a review [J]. Environ Health Perspect 2002, 110(Suppl1): 61- 74

[3] 刘成, 高乃云, 蔡云龙. 不同消毒剂对饮用水生物稳定性的影响 [J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2007, 39(2): 254- 258

[4] 但德忠, 陈维果. 我国饮用水卫生标准的变革及特点

[J]. 中国给水排水, 2007, 23(16): 99- 104

[5] 甘日华. WHO 和世界主要国家生活饮用水卫生标准介绍 [J]. 中国卫生监督杂志, 2007, 14(5): 353- 356

[6] 张岚, 王丽, 鄂学礼. 国际饮用水水质标准现状及发展趋势 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(6): 451- 453

[7] 李玉清. GB 5749—2006 与国内外常用饮用水标准的对比分析 [J]. 石油工业技术监督, 2008, 24(5): 53- 56

[8] 刘强, 王晓昌, 李世俊, 等. 美国现行饮用水水质标准简介 [J]. 给水排水, 2006, 32(11): 106- 111.

[9] 李伟英, 李富生, 高乃云, 等. 日本最新饮用水水质标准及相关管理 [J]. 中国给水排水, 2004, 20(5): 104- 106

[10] 陈林, 许龙, 樊华青. 新版《生活饮用水卫生标准》与《城市供水水质标准》的比较 [J]. 江西化工, 2008, (3): 175- 179.

E-mail: lwsd@163.com

收稿日期: 2010- 03- 29