

羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水卤乙酸生成势的影响

张涛, 鲁金凤, 马军*, 陈忠林, 申素芳, 王群

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 考察了滤后水经过单独臭氧氧化和羟基氧化铁(FeOOH)催化臭氧氧化后 5 种卤乙酸生成势(HAA5FP)的生成情况. 研究了氧化时间、溴离子浓度、滤后水 pH 值、碱度和 O₃ 投量对 2 种氧化方式下 HAA5FP 的影响规律. 发现该滤后水氯化后的 HAA 种类为二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)及溴离子存在时有二溴乙酸(DBAA). 无溴离子存在时, 催化臭氧氧化在 5~20min 内使得 HAA5FP 比臭氧氧化后的降低 9.5%~18.3%. 溴离子浓度增加使 HAA5FP 减少, 催化臭氧氧化后 HAA5FP 也比臭氧氧化后低更多. 中性 pH 时, 催化臭氧氧化比臭氧氧化有更明显的控制 HAA5FP 的优势. 重碳酸盐碱度升高使 HAA5FP 降低, 且 2 种氧化后 HAA5FP 的差别减小. O₃/TOC 比值为 0.45~1.43 的臭氧投量范围内, 催化臭氧氧化后 HAA5FP 比臭氧氧化后减少 11.2%~28.0%. 催化臭氧氧化对滤后水 HAA5FP 的影响与 FeOOH 催化臭氧生成羟基自由基的特点密切相关.

关键词: 臭氧; 催化臭氧氧化; 羟基氧化铁; 卤乙酸生成势; 溴离子; 重碳酸根

中图分类号: R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1580-06

Impact of Catalytic Ozonation with Ferric Hydroxide on HAAs Formation Potential of a Filtered Surface Water

ZHANG Tao, LU Jin-feng, MA Jun, CHEN Zhong-lin, SHEN Su-fang, WANG Qun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Formation potential of five haloacetic acids (HAA5FP) of a filtered surface water was studied after ozonation alone and catalytic ozonation with a ferric hydroxide (FeOOH). Factors studied were oxidation time, bromide, pH, bicarbonate alkalinity, and ozone dosages. The haloacetic acids detected were dichloroacetic acid (DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), and dibromoacetic acid (DBAA) when bromide existed. The catalytic ozonation caused a reduction of HAA5FP of the non-bromide containing water for 9.5%~18.3% compared to that of ozonation in 5~20 minutes. Incremental addition of bromide led to a much lower HAA5FP after catalytic ozonation than that after ozonation. HAA5FP of the water at neutral pH was higher than that at acidic and basic conditions. Catalytic ozonation showed a most advantageous potential in controlling HAA5FP over ozonation at neutral pH. The HAA5FP decreased as bicarbonate concentration increased, and the disparity between ozonation and catalytic ozonation was also reduced. The HAA5FP after catalytic ozonation was 11.2% to 28.0% lower than that after ozonation while the ratio of O₃/TOC ranging from 0.45 to 1.43. The effect of catalytic ozonation on HAA5FP of the water is closely related to its enhanced generation of hydroxyl radicals in catalytic process.

Key words: ozone; catalytic ozonation; FeOOH; HAA5FP; bromide; bicarbonate

催化臭氧氧化目前是饮用水深度处理研究中的热点, 该研究的重点是考察对水中微量、高稳定性有机污染物的氧化去除. 天然有机物(NOM)占水中有机物的绝大多数, 而催化臭氧氧化过程中 NOM 的转化问题尚未受到关注. 水中 NOM 是水处理消毒副产物(DBPs)的来源, 催化臭氧氧化后 DBPs 的变化间接反映了催化臭氧氧化后水中 NOM 的变化, 因为催化臭氧氧化和臭氧氧化一样使水中有机物质的结构发生改变, 进而影响到 DBPs 的生成^[1,2]. 比较催化臭氧氧化和臭氧氧化后 DBPs 的生成情况, 可以发现催化臭氧氧化 NOM 不同于臭氧氧化的特点. 另外, 了解催化臭氧氧化后 DBPs 的变化情况, 有助于较全面地评价这一深度处理技术.

笔者发现羟基氧化铁(FeOOH)是一种适合饮用水处理的、具有较高活性的催化剂. 笔者已经研究了其催化臭氧氧化后滤后水三卤甲烷生成势(THMFP)的变化情况, 发现催化臭氧氧化比单独的臭氧氧化明显减少了 THMFP^[3]. 这说明催化臭氧氧化可以提高臭氧对 THM 前体物的氧化作用. 氯化消毒过程产生的第 2 类主要消毒副产物是卤乙酸(HAAs). 卤乙酸对动物有致癌作用, 另外 USEPA 证明其有致突变性^[4]. HAAs 包括一氯乙酸

收稿日期: 2005-07-04; 修订日期: 2005-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(50378028)

作者简介: 张涛(1979~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水深度处理技术.

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)、一溴一氯乙酸(BCAA)、二氯一溴乙酸(DCBAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)等9种. USEPA目前只对前5种卤乙酸(HAA5)的浓度进行了限制,在其两阶段的D/DBP法案中规定:第1阶段水中HAA5最大浓度为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,第2阶段HAA5的最大浓度为 $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 本文的目的是研究 FeOOH 催化臭氧氧化处理对地表水滤后水HAA5FP的影响规律,比较催化臭氧氧化和臭氧氧化HAA5前体物的特点.

1 材料与方法

实验用水为12月下旬取自哈尔滨自来水公司绍和水厂的滤后水.该水厂的处理方式为:松花江水加聚硅酸铝混凝,斜板沉淀,均质石英砂过滤.该滤后水送到实验室经 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤后测各项指标(表1)及进行氧化试验.

向蒸馏水中连续通臭氧气,用紫外分光光度计(752型)连续监测蒸馏水中的 O_3 浓度[$\lambda=258\text{nm}$, $\epsilon=3000\text{cm}^{-1}\cdot(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$],直到蒸馏水中 O_3 浓度达到恒定值.通过改变臭氧发生器(清华通力,XFZ-58I型)工作电流,可以调整蒸馏水中 O_3 浓度的恒定值.取此蒸馏水100mL与150mL滤后水混合密封,磁力搅拌反应,反应温度为室温 18°C .反应一定时间后用空气泵把水中剩余 O_3 吹出到含KI溶液的锥形瓶内.

HAA5FP试验方法参照AWWA Standard Method^[5],并作了一些修改.反应后的水样经 $1\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤,然后取200mL投加次氯酸钠溶液,使水样中起始有效氯浓度为 20mg/L , $\text{pH}=7.0$, 25°C 恒温反应48h,用硫代硫酸钠溶液中止反应.

HAA5的测定方法按照USEPA Method 552.3.即氯化后的水样中加入无水硫酸钠和浓硫酸后用MTBE(Sigma-Aldrich)萃取,萃取液用酸化甲醇酯化后待测.气相色谱为Agilent 6890N(ECD检测器, $\text{HP-5 } 15\text{m}\times 0.35\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ 硅胶柱).

其他所用仪器为:TOC测定用 TOC_{VPH} 型岛津TOC测定仪, Br^- 测定用Dionex 4500i型离子色谱(IonPac AS4-SC阴离子柱,淋洗液: $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3=1.7/1.8(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, $v=1.0 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

羟基氧化铁制备方法见文献[1],所用催化剂粉

末粒径为 $0.075\sim 0.3\text{mm}$.

表1 实验用滤后水水质

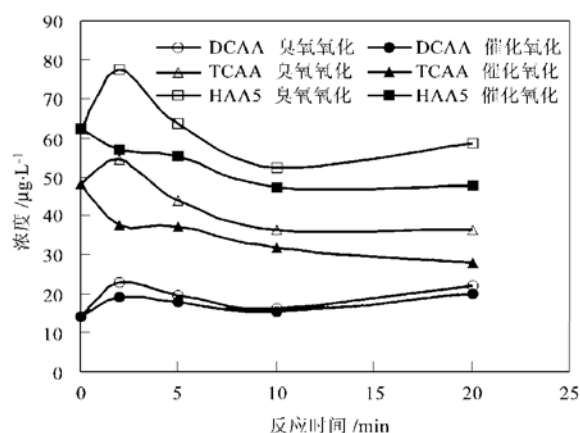
Table 1 Characteristics of the filtered water used in this study			
TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	UV ₂₅₄	SUVA	碱度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
4.296	0.076	1.77	72
Br ⁻ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	水温/ $^\circ\text{C}$	总硬度(以 CaCO_3 计)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
<0.1	7.19	18	119.5

2 结果与讨论

试验用水样的SUVA值较低,说明芳香性强的腐殖质已在混凝、沉淀、过滤过程中得到较好地去除,大部分DBPs前体物被常规处理去除了^[6].剩余NOM主要为亲水性强、芳香基团含量低的非腐殖质类物质,这类物质中的许多组分(如碳氢化合物、糖类)和臭氧的反应活性较低^[7].水样中的溴离子浓度在该测定方法下没有检出.

2.1 氧化时间对HAA5FP的影响

臭氧氧化和催化臭氧氧化后的滤后水经氯化试验后检测出的HAA5为DCAA和TCAA,其他的3种HAA浓度在检出限以下.如图1所示,短时间(2min)的臭氧氧化使得滤后水DCAA和TCAA的生成势升高,随着反应时间延长,其生成势又降低.催化臭氧氧化后DCAA的生成势随时间变化趋势与臭氧氧化后的相同;催化臭氧氧化后TCAA的生成势在氧化时间为2min时没有升高,而是随氧化时间的延长一直降低,HAA5FP也随时间延长而降



$[\text{O}_3]_0=2.04\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TOC}_0=2.84\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
催化剂投量为 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.19$

图1 滤后水经臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化后HAA5FP的变化

Fig. 1 Variation of HAA5FP of the filtered surface water after ozonation and catalytic ozonation with FeOOH

低. 催化臭氧氧化后这 2 种 HAA 生成势均比臭氧氧化后的低, 以至于氧化 5、10 和 20min 后 HAA5FP 分别比臭氧氧化的降低了 13.5%、9.5% 和 18.3%. 同时测定氧化时间延长过程中滤后水 TOC 的变化, 结果如表 2 所示, 在臭氧投量(O_3/C) 为 0.72 的情况下, 短时间的氧化使水样 TOC 有稍微升高, 这种异常现象在实验室试验中重复发生, 考虑可能是 NOM 大分子被氧化成小分子从而提高了 TOC 测定仪对有机碳的无机化效率. 总体上, 在此臭氧投量条件下, 催化臭氧氧化和臭氧氧化后 TOC 很接近, 所以, 此时 HAA5FP 的差异并不能用 TOC 的变化来说明. 文献[8]的研究结果证实 FeOOH 能够催化水中臭氧分解生成羟基自由基, 因此, 催化臭氧氧化后比臭氧氧化后的 HAA5FP 低与前者体系中较高的羟基自由基产量有关.

2.2 溴离子对氧化后 HAA5FP 的影响

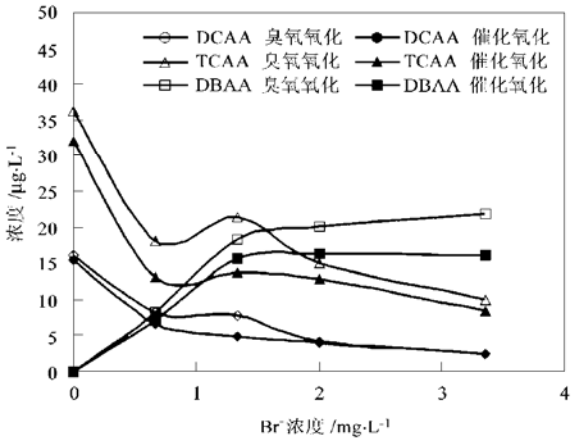
天然水体中溴离子的含量为 0 ~ 2 $mg \cdot L^{-1}$ [9, 10], 溴离子在氧化过程中会被氧化成次溴酸, 次溴酸的取代能力比次氯酸强, 反应速度也快得多[11], 因此溴离子的存在会改变氯化消毒过程中 DBPs 的种类分布. 在水样中投入不同浓度的溴化钾溶液, 考察了溴离子浓度对 HAA5FP 的影响, 结果如图 2 所示. 随着溴离子浓度的增加, 臭氧氧化和催化臭氧氧化后 DCAA 和 TCAA 的生成势减小, 但出现了 DBAA, 且随溴离子浓度增加而浓度升高. 溴离子浓度的增加提高了溴代 HAA 在 HAA5 中的比例. 和已有的报道结果一致[12, 13], 溴离子的引入同时减小了 HAA5FP 的质量浓度和摩尔浓度(见表 3), 因为没有对其他 4 种溴代的 HAA 进行监测,

所以 HAA5 的减少不代表 HAA9 也会减少.

表 2 滤后水经臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化后 TOC 的变化¹⁾
Table 2 Variation of TOC of the filtered water after ozonation and catalytic ozonation with FeOOH

氧化时间 / min	臭氧氧化后 TOC / $mg \cdot L^{-1}$	催化臭氧氧化后 TOC / $mg \cdot L^{-1}$
0	2.84	2.84
2	3.27	3.71
5	3.24	3.12
10	3.21	3.10
20	3.03	3.17

1) [O_3]₀ = 2.04 $mg \cdot L^{-1}$, TOC₀ = 2.84 $mg \cdot L^{-1}$, 催化剂投量为 200 $mg \cdot L^{-1}$, pH = 7.19



[O_3]₀ = 2.04 $mg \cdot L^{-1}$, TOC₀ = 2.84 $mg \cdot L^{-1}$,
FeOOH 投量为 200 $mg \cdot L^{-1}$, pH = 7.19, 反应 10min

图 2 溴离子浓度对臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化后滤后水 HAA5FP 的影响

Fig. 2 Effect of bromide on HAA5FP of the filtered surface water after ozonation and catalytic ozonation with FeOOH

表 3 溴离子对臭氧氧化和催化臭氧氧化后滤后水 HAA5FP 的影响¹⁾
Table 3 Effect of bromide on HAA5FP of the filtered water after ozonation and catalytic ozonation

Br ⁻ 浓度 / $mg \cdot L^{-1}$	HAA5FP/ $\mu g \cdot L^{-1}$		催化臭氧氧化比臭氧氧化减少百分比/%	HAA5FP/ $\mu mol \cdot L^{-1}$		催化臭氧氧化比臭氧氧化减少百分比/%
	O ₃	O ₃ /FeOOH		O ₃	O ₃ /FeOOH	
0	52.52	47.51	9.1	0.348	0.316	9.5
0.67	34.48	27.02	21.8	0.215	0.168	21.6
1.34	47.73	34.36	28.0	0.284	0.201	28.0
2.01	39.31	33.13	14.9	0.225	0.191	15.7
3.36	34.34	27.22	19.7	0.190	0.152	20.7

1) [O_3]₀ = 2.04 $mg \cdot L^{-1}$, TOC₀ = 2.84 $mg \cdot L^{-1}$, 催化剂投量为 200 $mg \cdot L^{-1}$, pH = 7.19, 反应 10min

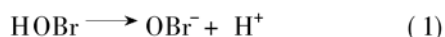
在溴离子浓度小于 2.0 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 催化臭氧氧化使得 DCAA 和 TCAA 的生成势明显低于臭氧氧化后的, 而溴离子浓度大于 2.0 $mg \cdot L^{-1}$ 时这种差别又显著减小. 这是因为, 一方面较高浓度的溴离子消耗了水中大量的氧化剂, 减少了 NOM 卤代活性位

与氧化剂的反应机会; 另一方面, 更多的次溴酸与 HAAs 前体物反应减少了卤代 HAAs 的生成量. 在溴离子浓度大于 0.67 $mg \cdot L^{-1}$ 时 DBAA 成为 HAA5 中的主要成分之一, 且其在 HAA5 中的比例随溴离子浓度升高而增加. 溴离子浓度由 0.67 $mg \cdot L^{-1}$ 到

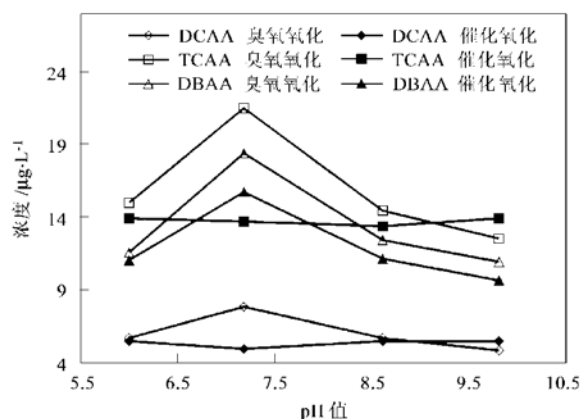
3.36 mg·L⁻¹的过程中,随着 DBAA 在 HAA5 中所占比例的增加,催化臭氧氧化后 DBAA 生成势比臭氧氧化后的降低幅度由 12.1% 升至 25.7%。在试验的溴离子浓度条件下(0~ 3.36 mg·L⁻¹),催化臭氧氧化均表现出控制 HAA5FP 的优势,催化臭氧氧化后 HAA5FP 的质量浓度和物质的量浓度比臭氧氧化后的低 9%~ 28%。值得注意的是,催化臭氧氧化后 HAA5FP 的摩尔浓度相对于臭氧氧化后的降低幅度,在加入溴离子时要比不加时大。这是因为,一方面溴离子的存在改变了各种 HAA 生成势的浓度和比例,另一方面 2 种氧化过程对不同特性 HAA 前体物(如尽管 TCAA 和 DCAA 结构相似,但它们的前体物不同^[14]),同样地,有些 NOM 趋向于生成溴代的 HAA,而有些 NOM 趋向于生成氯代的 HAA^[15])的破坏能力也不同。

2.3 pH 值对 HAA5FP 的影响

臭氧氧化和催化臭氧氧化时水样 pH 值对 HAA5FP 的影响如图 3 所示。pH 值在 7.2~ 9.8 时,臭氧氧化后 DCAA、TCAA 和 DBAA 生成势随 pH 值升高而降低,当 pH 值在 6.0~ 7.2 时情况正好相反。偏酸性条件下臭氧分解速度较慢,在同样的反应时间里,可以使水中臭氧保持较高的 CT 值,这有利于氧化易被臭氧破坏的 HAA 前体物。偏碱性条件下臭氧分解速度快,生成较多的羟基自由基,有利于提高对臭氧惰性的 HAA 前体物的氧化效果,同时偏碱性条件下 HOBr 和 OBr⁻ 之间的平衡(式 1)右移,从而促进了 BrO₃⁻ 的形成,减少了氯化反应时可发生溴代反应的有效溴浓度。



催化臭氧氧化时 DBAA 生成势随 pH 值的变化与上述相同,但 DCAA、TCAA 则几乎没有随 pH 值发生变化。催化臭氧氧化和臭氧氧化后 HAA5FP 的差别在 pH= 7.20 时最大,水样偏酸性和碱性都使两者 HAA5FP 的差别减小。该试验的臭氧投量和反应时间条件下,TOC 随 pH 值的变化很小,不能用来解释 HAA5FP 的变化。催化臭氧氧化在中性条件下控制 HAA5FP 的优势和 FeOOH 催化水中臭氧分解生成羟基自由基的特点有关,在 FeOOH 催化臭氧氧化高稳定性有机物的机理探讨中,笔者已经发现当水溶液 pH 值和 FeOOH 的表面零电荷 pH 值(pH_{zpc}= 7.0 左右)接近时最有利于水中 FeOOH 的表面羟基发挥催化作用^[18]。所以,中性 pH 时催化臭氧氧化后 HAA5FP 比臭氧氧化后减少最多,实际上是因为此 pH 时催化剂活性最高。



$$[\text{O}_3]_0 = 2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{TOC}_0 = 2.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{Br}^-] = 1.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{反应 } 10 \text{ min}, \text{FeOOH 投量} = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

图 3 pH 值对臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化后滤后水 HAA5FP 的影响

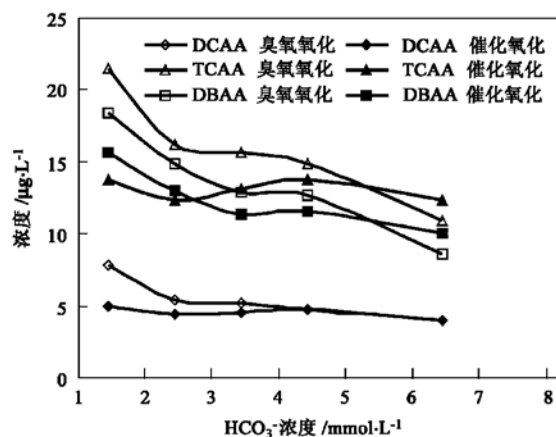
Fig. 3 Effect of pH on HAA5FP of the filtered surface water after ozonation and catalytic ozonation with FeOOH

2.4 碱度对 HAA5FP 的影响

中性条件下水中碱度以重碳酸盐形式存在,重碳酸根和羟基自由基反应后生成碳酸根自由基,碳酸根自由基不能和臭氧进一步反应,从而抑制了羟基自由基和臭氧反应的自由基链式分解。重碳酸根浓度越大越有利于抑制水中臭氧的分解。试验水样的 HCO₃⁻ 由 1.44 mmol·L⁻¹ 升至 6.44 mmol·L⁻¹ 的过程中,臭氧氧化后 DCAA、TCAA 和 DBAA 的生成势分别减小了 49.2%、49.0% 和 53.3% (如图 4)。这是因为:一方面,碱度增加减缓了臭氧分解,使水中保持较高的臭氧浓度,有更多的臭氧氧化破坏 NOM 卤代活性位;另一方面,羟基自由基是几乎没有选择性的氧化剂,而碳酸根自由基氧化能力较弱^[16],选择性也就较强,被认为可能是破坏卤代活性位的氧化剂^[17],所以碱度增加造成的碳酸根自由基的增加也可能使 HAA5FP 减少。

催化臭氧氧化时,DBAA 的生成势随 HCO₃⁻ 浓度的增加而减少,DCAA 和 TCAA 的生成势几乎没有随 HCO₃⁻ 浓度增加而变化(这 2 种 HAA 生成势几乎不变的原因目前无法解释)。HCO₃⁻ 浓度逐渐升高时,催化臭氧氧化后 HAA5FP 与臭氧氧化后的差别逐渐减少,[HCO₃⁻] = 6.44 mmol·L⁻¹ 时前者产生的 HAA5FP 甚至高于后者。由于 HCO₃⁻ 浓度增加意味着羟基自由基的作用受到抑制,所以催化臭氧氧化后 HAA5FP 与臭氧氧化后的差别减少也说明催化臭氧氧化造成滤后水 HAA5FP 降低的原因

是催化过程中产生了更多的羟基自由基.



$[O_3]_0 = 2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TOC}_0 = 2.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.20$,

$[\text{Br}^-] = 1.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, FeOOH 投量 = $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 10min

图 4 重碳酸根碱度对臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化滤后水 HAAFP 的影响

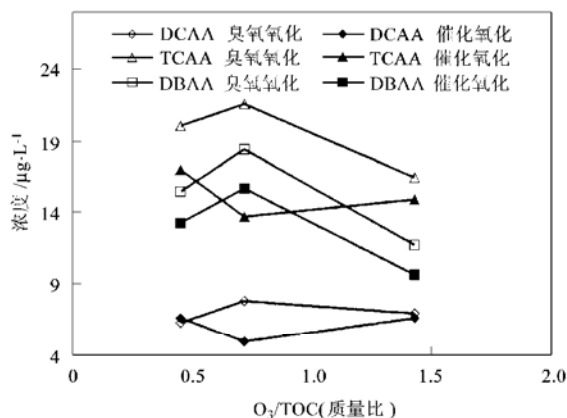
Fig. 4 Effect of bicarbonate on HAAFP of the filtered surface water after ozonation and catalytic ozonation with FeOOH

2.5 臭氧投量对 HAA5FP 的影响

试验中考察了在 $O_3/\text{TOC}(\text{C}) = 0.45 \sim 1.43$ (质量比) 范围内臭氧投量对臭氧氧化和催化臭氧氧化后 HAA5FP 的影响(图 5). 单独臭氧氧化后 DCAA、TCAA、DBAA 的生成势在此臭氧投量范围内都有一个先升高后下降的现象, 这一趋势和 THMFP 的变化趋势及醛类生成的趋势相同^[3, 18]. 虽然目前还不知道低臭氧投量时生成的哪些物质会是 HAA 的前体物(如已知生成的醛类是 THM 的前体物), 但可以肯定低臭氧投量时也会产生一些小分子的 HAA 前体物. 随着臭氧投量的增加, 这些新生成的前体物被进一步氧化. 另外, 臭氧浓度的增加也会促进溴离子被氧化成溴酸根, 进而减少了氯化反应时可发生溴代反应的 HOBr 量^[13], 从而减少了溴代 HAA 的生成. 以前的文献发现 TCAA 的前体物易于被臭氧破坏, 而 DCAA 的前体物不易被臭氧氧化^[17], 本试验也发现 3 种 HAA 中 TCAA 和 DBAA 受臭氧投量的影响较大, 而 DCAA 受臭氧投量影响则较小.

随臭氧投量在 $O_3/\text{TOC}(\text{C}) = 0.45 \sim 1.43$ 范围内增加, 催化臭氧氧化后 DBAA 的变化趋势和单独臭氧氧化时的相同, 而 DCAA 和 TCAA 的生成势先降低后有少量增加. 与臭氧氧化后 HAA5FP 有最大值不同, 催化臭氧氧化后 HAA5FP 随臭氧投量增加而减小. 这表明催化臭氧氧化发挥了更强的氧化能

力, 减少了低臭氧投量时生成的小分子 HAA 前体物. 在此臭氧投量范围内, 催化臭氧氧化明显降低了 HAA 的生成势, 在 $O_3/\text{TOC}(\text{C}) = 0.45$ 、 0.72 和 1.43 时, 催化臭氧氧化后的 HAA5FP 分别比臭氧氧化后的低 11.6%、28.0% 和 11.2%. 催化臭氧氧化后和臭氧氧化后 HAA5FP 的差值在较低和较高臭氧投量时都较小, 这也和 THMFP 的试验结果一致^[3].



FeOOH 投量 = $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Br}^-] = 1.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

$\text{pH} = 7.20$, 反应 10min

图 5 不同臭氧投量时臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化含溴滤后水后 HAAFP 的变化

Fig. 5 Effect of ozone dosage on HAAFP of the filtered surface water containing bromide after ozonation and catalytic ozonation by FeOOH

3 结论

(1) 短时间的臭氧氧化使滤后水 HAA5FP 升高, 随反应时间延长(2~20min) HAA5FP 又降低, 催化臭氧氧化后 HAA5FP 则随氧化时间延长一直降低. 在 5~20min 的反应时间内催化臭氧氧化比臭氧氧化后 HAA5FP 降低 9.5%~18.3%. 催化臭氧氧化控制 HAA5FP 的优势与 FeOOH 催化臭氧产生羟基自由基有关.

(2) Br^- 浓度增加, DBAA 的生成势增加, DCAA 和 TCAA 的生成势减少, HAA5FP 减少. 在 Br^- 浓度为 $0.67 \sim 3.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 催化臭氧氧化后的 HAA5FP 比臭氧氧化后的降低 14.9%~28.0%.

(3) pH 值为 6.0~9.8 范围内, 2 种氧化后 HAA5FP 在中性 pH 时最大. 中性 pH 值时催化臭氧氧化后 HAA5FP 比臭氧氧化后降低的最多, 这和中性 pH 时 FeOOH 催化臭氧产生羟基自由基活性最

高的特性一致。

(4) 碱度增加减少了 2 种氧化后 HAA5FP 的产量, 由于羟基自由基的作用受到抑制, 2 种氧化后 HAA5FP 的差值也随之减小。

(5) 在 $O_3/TOC(C) = 0.45 \sim 1.43$ 范围内, 臭氧氧化后 HAA5FP 有最大值, 表明低臭氧投量时某些氧化产物可能是 HAA 前体物, 而催化臭氧氧化后的则一直减少。催化臭氧氧化后 HAA5FP 比臭氧氧化后减少 11.2% ~ 28.0%, 表明催化臭氧氧化有效提高了臭氧的氧化能力, 提高了对 HAA 前体物等有机物的氧化效果。

参考文献:

- [1] Calvosa L, Monteverdi A, Rindone B, *et al.* Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation[J]. *Wat. Res.*, 1991, **25**(8): 985~ 993.
- [2] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* TiO_2 -catalysed ozonation of raw Ebro river water[J]. *Wat. Res.*, 2000, **34**: 1525~ 1532.
- [3] 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.
- [4] Meier J R, Stewart B E, Blazak W F. Genotoxicity studies of sodium dichloroacetate and sodium trichloroacetate [J]. *Environ. Sci. (Tokyo)*, 1997, **5**: 95~ 108.
- [5] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition [M]. Washington D C: American Public Health Association, 1992.
- [6] Croué J P, Korshin G V, Benjamin M. Characterization of natural organic matter in drinking water[M]. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation, 2000.
- [7] Bose P, Bezbaruha B K, Reckhow D A. Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organic mater[J]. *Ozone: Sci. & Eng.*, 1994, **16**(2): 89~ 112.
- [8] 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.
- [9] Haag W R, Hoigné J. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate[J]. *Environ. Sci. & Tech.*, 1983, **17**: 261~ 267.
- [10] Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo J G, *et al.* Occurrence of disinfection by-products in US drinking water [J]. *J. AWWA*, 1989, **81**(8): 41~ 53.
- [11] 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.
- [12] Shukairy H M, Miltner R J, Summers R S. Bromide's effect on DBP formation, speciation, and control. Part 1, ozonation [J]. *J. AWWA*, 1994, **86**(6): 72~ 87.
- [13] Chang C N, Hsu C F, Chao A C, *et al.* Characteristics of the disinfection by-products (DBPs) and process control techniques of the disinfection process using preozonation and post-chlorination[J]. *Wat. Supply*, 1995, **13**(3-4): 95~ 100.
- [14] Pourmoghaddas H, Stevens A A, Kinman R N, *et al.* Effect of bromide ion on formation of HAAs during chlorination[J]. *J. AWWA*, 1993, **85**(1): 82~ 87.
- [15] Magnuson M L, Kely C A. Microextraction of nine haloacetic acids in drinking water at microgram per liter with electrospray-mass spectrometry of stable association complexes[J]. *Anal. Chem.*, 2000, **72**: 2308~ 2312.
- [16] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Wat. Res.*, 2003, **37**: 1443~ 1467.
- [17] Reckhow D A, Legube B, Singer P C. The ozonation of organic halide precursor: Effect of bicarbonate[J]. *Wat. Res.*, 1986, **20**(8): 987~ 998.
- [18] Huang W J, Chen L Y, Peng H S. Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation [J]. *Environ. International*, 2004, **29**: 1049~ 1055.