

# 羟基氧化铁催化臭氧氧化对滤后水 THMs 生成势的控制作用

鲁金凤, 张涛, 马军\*, 陈忠林, 江进

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 实验比较了滤后水经过单独臭氧氧化和羟基氧化铁催化臭氧氧化后的三卤甲烷生成势 (THMFP). 考察了不同的溴离子含量、pH 值、碱度、 $O_3$ /TOC 比例、氧化反应时间、催化剂投量时, 2 种氧化条件下滤后水 THMFP 的变化规律. 发现羟基氧化铁催化氧化后, 滤后水的 THMFP 比单独臭氧氧化后的降低了 30.5%. 溴离子浓度较高时 THMs 以溴代产物为主, 羟基氧化铁催化氧化后溴代的 THMFP 是单独臭氧氧化后的 45%~65.5%. 在滤后水 pH 值为 6.33~9.43,  $O_3$ /TOC 比值为 0.65~2.05, 氧化时间为 2~20min 的条件下, 羟基氧化铁催化氧化都表现出明显降低 THMFP 的优势. 碱度升高使 2 种氧化后的 THMFP 都降低, 且使其差值减小. 催化剂存在降低 THMFP 的最佳投量. 催化氧化降低滤后水 THMFP 的原因是比单独臭氧氧化提高了对 TOC 的去除率, 催化产生的羟基自由基进一步氧化降低了水中有机物卤代活性位的数量.

**关键词:** 臭氧; 催化氧化; 羟基氧化铁; 三卤甲烷生成势; 溴离子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0935-06

## Control of THMs Formation Potential of Filtered Surface Water with Catalytic Ozonation by Ferric Hydroxide

LU Jin-feng, ZHANG Tao, MA Jun, CHEN Zhong-lin, JIANG Jin

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

**Abstract:** Catalytic ozonation of a filtered surface water with ferric hydroxide ( $FeOOH$ ) was compared with ozonation alone for trihalomethane formation potential (THMFP). Factors studied included bromide, pH, alkalinity, ratio of  $O_3$ /TOC, reaction time, and dosage of  $FeOOH$ . THMFP of the water after catalytic ozonation was 30.5% lower than that after ozonation. High bromide concentration resulted in the predominance of brominated THMFP, at which condition the brominated THMFP after catalytic ozonation was 45%~65.5% of that after ozonation. The catalytic ozonation showed a significant advantage over ozonation in controlling THMFP of the water at the conditions applied in this experiment, i.e., at pH of 6.33~9.43,  $O_3$ /TOC of 0.65~2.05, and reaction time of 2~20min. High concentration of alkalinity decreased THMFP of the water after ozonation and catalytic ozonation. It also weakened the advantage of catalytic ozonation. There existed an optimal dosage of  $FeOOH$  in respect of controlling THMFP. The lower THMFP of the water after catalytic ozonation is caused by its higher TOC removal than ozonation, and the possible enhanced oxidation of some of the THM precursors by hydroxyl radicals generated in this process.

**Key words:** ozone; catalytic ozonation;  $FeOOH$ ; THMFP; bromide

催化臭氧氧化是去除饮用水中微量有害有机污染物的一种新方法, 它目前受到较多的关注. 绝大多数关于催化臭氧氧化的研究集中在对难氧化目标有机物的去除. 若以 TOC 计, 水中的微量、有害有机物只占到水中有机物总量的百分之零点几到百分之几, 占绝大多数的是水中的天然有机物 (NOM), 包括腐殖酸和富里酸. 催化臭氧氧化时, 这些 NOM 被氧化的过程及其产物是十分复杂的, 目前还没有见到对这方面的报道. 同时, 也极少见到文献报道被催化氧化后的 NOM 对后续水处理过程水质的影响.

本课题组已经对催化臭氧氧化去除水中的微量目标有机污染物做了一些研究工作, 发现羟基氧化铁 ( $FeOOH$ ) 表面羟基含量高、溶解度极低、中性 pH

值条件下具有零电荷的表面, 能催化臭氧分解生成羟基自由基 ( $\cdot OH$ ), 是一种较适合于饮用水处理的催化剂<sup>[1]</sup>. 水中的 NOM 在  $FeOOH$  催化臭氧氧化过程中的变化, 以及由此产生的对水质的影响还需要进一步的研究. 本研究试图了解地表水厂滤后水经  $FeOOH$  催化臭氧氧化后三卤甲烷生成势 (THMFP) 的变化规律, 进而了解  $FeOOH$  催化臭氧氧化对水质的影响.

收稿日期: 2005-03-18; 修订日期: 2005-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50578051)

作者简介: 鲁金凤 (1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理技术.

\* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

1 材料与方法

实验用水为 11 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: 松花江水加硫酸铝混凝, 斜板沉淀, 均质石英砂过滤. 该滤后水送到实验室经 0.45μm 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<sub>3</sub> 浓度[λ= 258nm, ε= 3 000L•(mol•cm)<sup>-1</sup>], 直到蒸馏水中 O<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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℃. 反应一定时间后用空气泵把水中剩余 O<sub>3</sub> 吹出到含 KI 溶液的锥形瓶内.

THMFP 试验方法参照 AWWA Standard Method(1992), 并作了一些修改. 反应后的水样经玻璃纤维滤膜(1μm)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 20 mg/L, 25℃恒温反应 48h, 用硫代硫酸钠溶液中止反应, 再加无水硫酸钠和 MTBE (Sigma Aldrich) 萃取, 待测.

THMs 的测定方法按照 USEPA Method 551.1. 气相色谱为 Agilent 6890 (ECD 检测器, DB-5 30m×0.25mm 硅胶柱).

TOC 测定用 TOC<sub>VPH</sub> 型岛津 TOC 测定仪, Br<sup>-</sup>测定用 Dionex 4500i 型离子色谱(IONPAC AS4-SC 阴离子柱, 淋洗液: NaHCO<sub>3</sub>/NaCO<sub>3</sub> = 1.7/1.8 mmol/L, v = 1.0 mL/min).

羟基氧化铁制备方法见文献[1], 所用催化剂粉末粒径为 0.075~0.3mm.

2 结果与讨论

滤后水水质如表 1 所示.

表 1 实验用滤后水水质

Table 1 Characteristics of the filtered water in this experiment

| TOC/mg•L <sup>-1</sup> | UV <sub>254</sub> | SUVA                                | 碱度(以 CaCO <sub>3</sub> 计)<br>/mg•L <sup>-1</sup>  |
|------------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 3.31                   | 0.055             | 1.66                                | 68.6                                              |
| 水温/℃                   | pH                | Br <sup>-</sup> /mg•L <sup>-1</sup> | 总硬度(以 CaCO <sub>3</sub> 计)<br>/mg•L <sup>-1</sup> |
| 18                     | 7.53              | < 0.1                               | 119.5                                             |

2.1 对滤后水和加溴滤后水 THMFP 的影响

滤后水经催化氧化处理后 CHCl<sub>3</sub>、CHCl<sub>2</sub>Br 和 CHClBr<sub>2</sub> 的生成势比单独 O<sub>3</sub> 氧化分别降低了 30%、36% 和 11.8% (如图 1), THMFP 降低了 30.5%. O<sub>3</sub> 氧化 FeOOH 吸附及催化氧化后水样的 TOC 变化如表 2 所示. FeOOH 对此滤后水中有有机物的吸附作用很差(只吸附了 1.5% 的 TOC). 若 O<sub>3</sub> 单独氧化 10min 后吹出水中剩余 O<sub>3</sub>, 再加入 FeOOH 吸附 10min, 结果 TOC 去除率为 13.6%. FeOOH 催化氧化去除了滤后水中 23.7% 的 TOC, 即 TOC 的降低是由于 FeOOH 发挥了催化作用. 所以, 催化氧化比单独臭氧氧化大幅降低滤后水 THMFP 与催化氧化提高了 TOC 的去除率有关.

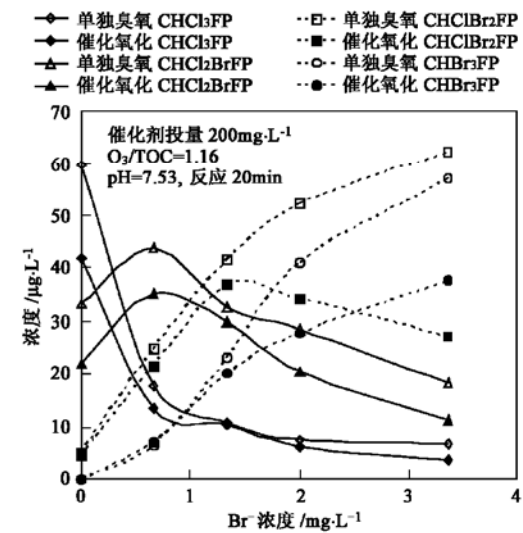


图 1 臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化后滤后水和加溴滤后水的 THMs 生成势

Fig. 1 Formation potential of THM of the filtered surface water treated with ozonation and catalytic ozonation by FeOOH before and after the introduction of Br<sup>-</sup>

表 2 氧化、吸附和催化氧化对滤后水 TOC 的去除<sup>1)</sup>

Table 2 TOC removal of the filtered water after ozonation, adsorption, and catalytic ozonation

| 水样处理方式                       | TOC/mg•L <sup>-1</sup> | TOC 去除率/% |
|------------------------------|------------------------|-----------|
| 实验水样                         | 1.98                   | —         |
| O <sub>3</sub> 氧化            | 1.79                   | 9.6       |
| FeOOH 催化 O <sub>3</sub> 氧化   | 1.51                   | 23.7      |
| FeOOH 吸附                     | 1.95                   | 1.5       |
| O <sub>3</sub> 氧化后+ FeOOH 吸附 | 1.71                   | 13.6      |

1) O<sub>3</sub>/TOC= 1.16mg•mg<sup>-1</sup>, 催化剂投量为 200mg•L<sup>-1</sup>, pH= 7.53, 反应 20min

在没有溴离子存在的情况下, CHCl<sub>3</sub> 是 THM 的唯一物种. 然而大多数的水源水都含有溴离子, 在

氯化过程中可以形成溴代的 THM, 溴代 THM 比氯代的具有更高的致突变活性<sup>[2]</sup>, 并且溴比氯原子量大, 对总 THMs 的贡献也更大。Br<sup>-</sup> 与有效氯的比例决定了 THM 中各种组分的比例<sup>[3,4]</sup>。虽然此处用 IONPAC AS4-SC 离子色谱柱没有分离检测到 Br<sup>-</sup> (< 0.1mg/L), 但是由于生成了 CHCl<sub>2</sub>Br 和 CHClBr<sub>2</sub>, 表明此滤后水中仍然含有微量的 Br<sup>-</sup>。当 Br<sup>-</sup> 存在时, HOCl 可以把 Br<sup>-</sup> 氧化成 HOBr, HOBr 比 HOCl 的取代能力更强<sup>[4]</sup>, 所以在 Br<sup>-</sup> 浓度较高的情况下, 溴代三卤甲烷所占比例较大。为了考察较高 Br<sup>-</sup> 浓度时 THMFP 的变化, 向反应体系中投加了不同浓度的 KBr 溶液, THMFP 随 Br<sup>-</sup> 浓度的变化如图 1。随着 Br<sup>-</sup> 浓度的增加, O<sub>3</sub> 氧化后 CHCl<sub>3</sub> 和 CHCl<sub>2</sub>Br 的生成势降低, 而 CHClBr<sub>2</sub> 和 CHBr<sub>3</sub> 的生成势升高。催化氧化后, CHClBr<sub>2</sub> 的生成势随 Br<sup>-</sup> 浓度增加先升高后降低, 而其他 3 种 THMFP 的变化趋势与单独 O<sub>3</sub> 氧化相同。催化氧化后, 这 4 种 THMFP 的产量明显低于同条件下单独 O<sub>3</sub> 氧化后的结果。尤其 Br<sup>-</sup> 浓度较高时催化氧化的优势更明显, 如当 [Br<sup>-</sup>] = 3.36 mg/L 时, CHCl<sub>2</sub>Br、CHClBr<sub>2</sub>、CHBr<sub>3</sub> 和总 THM 的生成势降低幅度分别达到 40%、55%、34.5% 和 44.5%。所以无论水中 Br<sup>-</sup> 浓度的高低, 催化氧化与单独 O<sub>3</sub> 氧化相比都有降低 THMFP 的优势。

实验所用滤后水的 SUVA 值较低, 这表明主要成分为芳香性有机物的腐殖质在这种水中的含量较低, 其 NOM 主要为非腐殖质类物质, 这类物质中的许多组分(如碳水化合物、糖类等)和臭氧的反应活性很低<sup>[5]</sup>。FeOOH 能催化 O<sub>3</sub> 分解生成强氧化性的 ·OH<sup>[1]</sup>, 因此对这类反应活性低的物质, 催化氧化显然比单独 O<sub>3</sub> 氧化具有更强的氧化能力。所以, 除了催化氧化降低了滤后水的 TOC 外, 催化产生的 ·OH 能进一步氧化 NOM 中的卤代活性位, 也是降低 THMsFP 的原因。

## 2.2 pH 值的影响

在外加 Br<sup>-</sup> 为 2.0mg/L 的情况下, 水样 pH 值由 7.53 升至 9.43 时, 单独 O<sub>3</sub> 氧化后的 THMFP 表现出稍微减少的趋势(如图 2), 而水样的 TOC 几乎没有变化, 这与以前的报道一致。因为 HOBr 的 pK<sub>a</sub> = 8.68, 而 BrO<sup>-</sup> 易被臭氧氧化成 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 所以水样 pH 升高会减少后续氯化反应中 HOBr 的生成<sup>[7]</sup>, 溴代三卤甲烷随之减少。当 pH 值由 6.33 升到 7.53 时, 尽管臭氧氧化使 TOC 下降了 10.7%, THMFP

却又略微升高, 其原因尚无法解释。由于 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成需要较长的臭氧氧化时间(一般 > 10min<sup>[7]</sup>), 在本实验反应 10min 的条件下 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 产量较少, 其对后续氯化过程中 HOBr 总量的影响不大, 所以总体上 pH 值在 6.33 和 9.43 之内单独 O<sub>3</sub> 氧化后 THMFP 的变化不大。

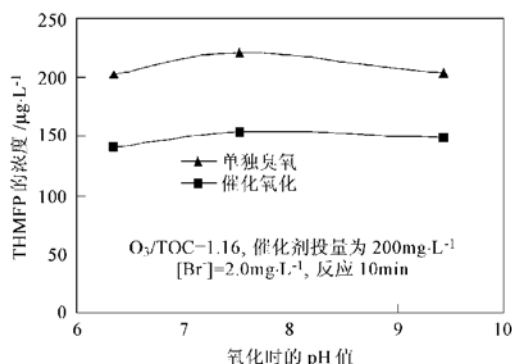


图 2 臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化不同 pH 值的含溴滤后水后其 THMFP 的变化

Fig. 2 Effect of pH on THMFP of the filtered surface water containing bromide after ozonation and catalytic ozonation by FeOOH

催化氧化时, pH 值在 6.33~9.43 的范围内, 滤后水的 THMFP 基本不变。FeOOH 催化氧化表现出明显控制 THMFP 的优势, 其 THMFP 比单独 O<sub>3</sub> 氧化后的降低 1/3 以上。催化氧化对滤后水 THMFP 的作用和其对 TOC 的影响是一致的。在试验的 pH 范围内, 催化氧化后, 水样 TOC 比单独臭氧氧化降低了 7%~20%(见表 3)。pH 偏低时催化剂吸附较强, 不能断定催化氧化中 TOC 的降低是由于确实发生了催化作用; 较高的 pH 条件下催化剂的吸附可以忽略, TOC 的降低明显是由于催化作用的原因。所以, 催化氧化控制滤后水 THMFP 产量的原因也可以用上面的理由解释。

表 3 不同 pH 条件下臭氧氧化、FeOOH 催化氧化和单独催化剂吸附对滤后水 TOC 的去除<sup>1)</sup>

Table 3 TOC removal of the filtered water after ozonation, catalytic ozonation, and adsorption by FeOOH at different pH values

| pH 值 | 臭氧氧化 TOC /mg·L <sup>-1</sup> | 催化氧化 TOC /mg·L <sup>-1</sup> | 催化剂吸附 TOC /mg·L <sup>-1</sup> |
|------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 6.33 | 1.95                         | 1.56                         | 1.42                          |
| 7.53 | 1.74                         | 1.55                         | 1.95                          |
| 9.43 | 1.73                         | 1.61                         | 2.02                          |

1) O<sub>3</sub>/TOC = 1.16mg·mg<sup>-1</sup>, TOC<sub>0</sub> = 1.98mg·L<sup>-1</sup>, 催化剂投量为 200mg·L<sup>-1</sup>, 氧化或吸附时间为 10min

### 2.3 碱度的影响

随着水中重碳酸盐碱度的增加,臭氧氧化后的 THMFP 明显降低(图 3). 通常认为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\cdot\text{OH}$  反应<sup>[6]</sup>消耗了大量的  $\cdot\text{OH}$ [见式(1)],从而减少了由于和  $\cdot\text{OH}$  快速反应而造成的  $\text{O}_3$  消耗[式(2)]<sup>[6]</sup>,所以有更多的  $\text{O}_3$  参与破坏水中 NOM 的卤代活性位<sup>[7]</sup>. 但是,由反应(1)产生的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  自由基也具有较弱的氧化能力<sup>[8]</sup>(其氧化能力弱于  $\cdot\text{OH}$ ,所以选择性更强),  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  是否比  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_3$  更能有效破坏 NOM 的卤代活性位,现在还没有这方面的研究. 所以不能肯定到底是由于  $\text{HCO}_3^-$  浓度增加导致水中分子  $\text{O}_3$  浓度较高,还是由于生成大量  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ,才使得滤后水中 NOM 的 THMFP 降低.



$$k_1 = 8.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (1)$$



$$k_2 = 1 \times 10^8 - 2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (2)$$

$\text{HCO}_3^-$  浓度的增加也明显降低了催化氧化后的 THMFP,使得催化氧化与单独  $\text{O}_3$  氧化的 THMFP 差别缩小,但是前者的 THMFP 仍然少于后者.  $\text{FeOOH}$  的表面对于  $\text{HCO}_3^-$  的吸附能力极弱<sup>[9]</sup>,所以  $\text{HCO}_3^-$  浓度的升高不会明显阻碍  $\text{O}_3$  与  $\text{FeOOH}$  表面羟基之间的作用,表面羟基催化  $\text{O}_3$  生成  $\cdot\text{OH}$  的能力并没有大幅减弱,由  $\text{FeOOH}$  表面催化产生的  $\cdot\text{OH}$  量变化不大. 但是随着  $\text{HCO}_3^-$  浓度升高,其消耗的  $\cdot\text{OH}$  比例增加,有机物消耗的  $\cdot\text{OH}$  比例减少,被催化产生的  $\cdot\text{OH}$  氧化的卤代活性位数量也相应减少,所以  $\text{HCO}_3^-$  浓度升高催化氧化与单独  $\text{O}_3$

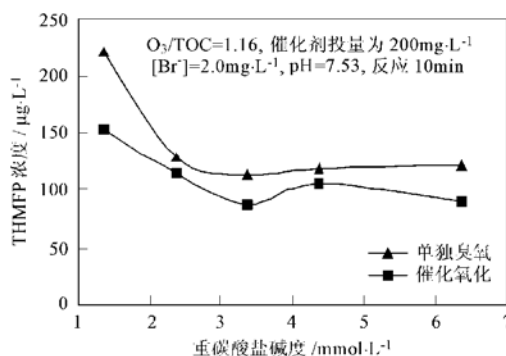


图 3 臭氧氧化和  $\text{FeOOH}$  催化臭氧氧化处理不同碱度的含溴滤后水后 THMFP 的变化

Fig. 3 Effect of alkalinity on THMFP of the filtered surface water containing bromide after ozonation and catalytic ozonation by  $\text{FeOOH}$

氧化后 THMFP 的差值减少.

### 2.4 $\text{O}_3/\text{TOC}$ 比值的影响

$\text{O}_3$  投量对 THMFP 的影响见表 4. 在  $\text{O}_3/\text{TOC}$  比值为 0.65~2.05 (mg/mg) 的范围内,4 种三卤甲烷都表现出先增加后减少的趋势. 一些研究者报道在  $\text{O}_3$  投量为 2~5 mg/L 的范围内,  $\text{CHBr}_3$  的生成势有最大值<sup>[10,11]</sup>. 在低  $\text{O}_3$  投量的情况下,  $\text{O}_3$  能把一些有机物氧化成低分子量的醛类,这些醛类已被证明是溴代 THM 的前驱物<sup>[7]</sup>. 研究者发现在低  $\text{O}_3$  投量范围内,这些醛类的浓度随  $\text{O}_3$  浓度增加而达到最大值,当  $\text{O}_3$  浓度进一步增加时,这些醛类被氧化而浓度降低<sup>[12]</sup>. 所以在低臭氧投量范围内 THMFP 表现出了最大值.

$\text{FeOOH}$  催化氧化时,  $\text{O}_3$  投量对 THMFP 的影

表 4  $\text{O}_3$  投量对单独  $\text{O}_3$  氧化和  $\text{FeOOH}$  催化氧化后滤后水的 THMFP 影响<sup>1)</sup>/  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 4 Effect of ozone dosage on THMFP of the filtered water after ozonation and catalytic ozonation by  $\text{FeOOH}/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

| $\text{O}_3/\text{TOC}$ | CHCl <sub>3</sub> FP |     | CHCl <sub>2</sub> BrFP |      | CHClBr <sub>2</sub> FP |      | CHBr <sub>3</sub> FP |      | THMFP        |       |
|-------------------------|----------------------|-----|------------------------|------|------------------------|------|----------------------|------|--------------|-------|
|                         | $\text{O}_3$         | 催化  | $\text{O}_3$           | 催化   | $\text{O}_3$           | 催化   | $\text{O}_3$         | 催化   | $\text{O}_3$ | 催化    |
| 0.65                    | 6.3                  | 5.7 | 23.5                   | 21.2 | 76.5                   | 64.9 | 55.7                 | 41.5 | 162.0        | 133.4 |
| 1.16                    | 8.6                  | 6.7 | 29.9                   | 26.8 | 102.8                  | 73.1 | 79.4                 | 46.6 | 220.6        | 153.2 |
| 2.05                    | 6.9                  | 5.9 | 24.5                   | 20.8 | 72.8                   | 57.9 | 37.3                 | 33.9 | 141.5        | 118.5 |

1)  $[\text{Br}^-] = 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.53$ , 催化剂投量为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应 10min

响与单独  $\text{O}_3$  氧化时相同.  $\text{O}_3/\text{TOC}$  为 1.16 时,催化氧化控制 THMFP 的优势明显. 在  $\text{O}_3/\text{TOC}$  为 0.65~2.05 的范围内,催化氧化后的 THMFP 比单独  $\text{O}_3$  氧化后的降低 16.3%~30.6%,这表明催化  $\text{O}_3$  氧化在固定的反应时间内能提高  $\text{O}_3$  的利用率,从而降低醛类等氧化产生的溴代前驱物质.

### 2.5 反应时间的影响

反应时间对 THMFP 的影响见图 4. 反应 5min 时,单独  $\text{O}_3$  氧化后 THMFP 出现突然降低,随着反应时间的延长,THMFP 升高后又再降低,其原因可能与上面所述相同.  $\text{O}_3$  可以在较短的时间内快速氧化一些含不饱和键的副产物前驱物,使 THMFP 降低,然后又能把一些有机物氧化生成醛类等溴代副产物前驱物,造成 THMFP 的升高. 随着反应时间延

长, 这些溴代副产物前驱物被进一步氧化, 因此 THMFP 又会降低。

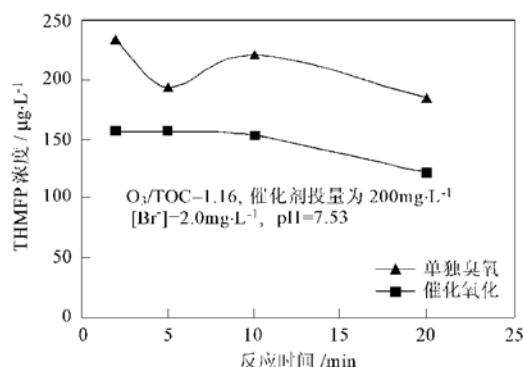


图 4 不同反应时间臭氧氧化和 FeOOH 催化臭氧氧化含溴滤后水后其 THMFP 的变化

Fig. 4 Effect of reaction time on THMFP of the filtered surface water containing bromide after ozonation and catalytic ozonation by FeOOH

催化氧化后的 THMFP 变化情况与单独  $O_3$  氧化不同, 随反应时间延长 THMFP 逐渐降低. 反应 20min 比 2min 时的 THMFP 降低了 22.2%. 在 2~20min 的反应时间里, FeOOH 催化氧化均比单独  $O_3$  氧化表现出控制 THMFP 的能力, 其 THMFP 比单独  $O_3$  氧化的减少 19.0%~34.6%.

## 2.6 FeOOH 投量的影响

FeOOH 投量为 50~400mg/L 的范围内, 投量为 100mg/L 时的 THMFP 生成量小于投量为 50、200、400mg/L 时, 其中投量为 50mg/L 时的 THMFP 最高 (如图 5). 增加催化剂投量可以提高对

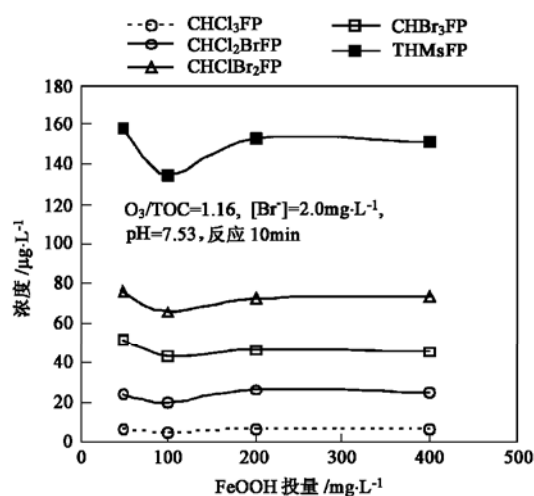


图 5 不同投量 FeOOH 催化臭氧氧化处理含溴滤后水后其 THMFP 的变化

Fig. 5 Effect of dosage of FeOOH on THMFP of the filtered surface water containing bromide after catalytic ozonation

NOM 或氧化产物的吸附量, 提高 FeOOH 催化  $O_3$  分解生成  $\cdot OH$  的速度. 但是  $\cdot OH$  的氧化受其从氧化物/水的界面向溶液中传质速率的控制<sup>[13]</sup>, 且其氧化无选择性, 所以催化剂的增加造成了  $O_3$  和  $\cdot OH$  自身消耗的增加 [如式 (2)]. 因此, 臭氧投量不变时催化剂投量的增加不一定有利于控制 THMFP 的产量.

## 3 结论

与单独臭氧氧化相比, FeOOH 催化氧化使以松花江为水源的水厂滤后水三卤甲烷生成势降低了 30.5%. 造成催化氧化后三卤甲烷生成势降低的原因有 2 个方面: ①催化氧化获得了较高的 TOC 去除率, 达到 23.7%; ②FeOOH 催化臭氧产生的  $\cdot OH$  能进一步氧化与臭氧反应活性弱的水中非腐殖质类有机物和臭氧氧化产物, 降低这些有机物中卤代活性位的数量. 在溴离子含量较高的情况下, 三卤甲烷以溴代的  $CHClBr_2$  和  $CHBr_3$  为主要成分, 催化氧化仍然可以比单独臭氧氧化较大幅度地降低溴代三卤甲烷生成势. 在正常的水处理 pH 值范围 (6.5~9.5)、臭氧投量范围 ( $O_3/TOC=0.65\sim2.0$ ) 和氧化时间 (10min 左右) 内, 催化氧化都表现出明显的控制三卤甲烷 (尤其是溴代三卤甲烷) 生成势的优势. 较高的碱度有利于降低单独臭氧氧化和催化氧化后的三卤甲烷生成势, 碱度升高使催化氧化控制三卤甲烷生成势的优势减小. 在控制水的三卤甲烷生成势时, 催化剂 FeOOH 的投量存在最佳值.

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Echigo S, Ithoh S, Natsui T, et al. Contribution of brominated organic disinfection by-product to the mutagenicity of drinking water [J]. Wat. Sci. Technol., 2004, 50(5): 321~328.
- [3] Symmons J M, Krasner S W, Simms L A. Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide[J]. J. AWWA, 1993, 85(1): 51~62.
- [4] Nokes C J, Fenton E, Randall C J. Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters[J]. Wat. Res., 1999, 33(17): 3557~3568.
- [5] Bose P, Bezbarua B K, Reckhow D A. Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organicmatter[J]. Ozone: Sci. Eng., 1994, 16(2): 89~112.
- [6] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Wat. Res., 2003, 37: 1443~1467.

- [ 7 ] Siddiqui M S, Amy G L. Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions[ J ]. J. AWWA, 1993, **85**(1): 63~ 72.
- [ 8 ] Huang J, Mabury S A. A new method for measuring carbonate radical reactivity toward pesticides [ J ]. Environ. Toxicol. Chem., 2000, **19**: 1501~ 1507.
- [ 9 ] Lin S S, Gurol M D. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide [ J ]. Wat. Sci. Technol., 1996, **34**: 57~ 64.
- [ 10 ] Haag W R, Hoigne J. Ozonation of bromide containing water: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate[ J ]. Environ. Sci. Technol., 1983, **17**: 261~ 267.
- [ 11 ] Dore M. Interactions between ozone, halogens, and organic compounds[ J ]. Ozone: Sci. Eng., 1988, **10**: 153~ 172.
- [ 12 ] 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.
- [ 13 ] 张涛, 陈忠林, 马军, 等. 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[ J ]. 环境科学, 2004, **25**(4): 43~ 47.

## 《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性, 论点明确, 文字精炼, 数据可靠. 全文不超过 8000 字( 含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明( 在首页以脚注表示). 来稿可用 A4 纸激光打印( 一式 3 份), 寄至本刊编辑部; 或网上投稿. 稿件往来一般通过本刊编辑部, 请不要寄给个人, 以免耽搁或丢失.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为: 题目; 作者姓名; 作者工作单位、地址、邮政编码; 中文摘要; 关键词; 中图分类号; 英文题目; 作者姓名及单位的英译名; 英文摘要; 关键词; 正文; 致谢; 参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容, 一般不超过 20 字, 少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字, 以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果( 包括主要数据) 和结论, 重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应, 注意人称、时态和语言习惯, 以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作( 引文即可) 和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简, 同一内容不得用图表重复表达, 要有中英文对照题目. 图应大小一致, 曲线粗于图框, 图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》( SI ). 论文中物理计量单位用字母符号表示, 如 mg( 毫克), m( 米), h( 小时) 等. 科技名词术语用国内通用写法, 作者译的新名词术语, 文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式, 左起顶格书写, 3 级以下标题可用( 1 ), ( 2 ) .....表示, 后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写, 正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称, 括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献, 可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:

**期刊:** 作者( 外文也要姓列名前). 论文名[ J ]. 期刊名, 年, 卷( 期): 起页~ 止页.

**图书:** 作者. 书名[ M ]. 出版地: 出版社, 年. 起页~ 止页.

**会议文集:** 作者. 论文名[ A ]. 见( In ): 编者. 文集名[ C ]. 出版地: 出版社( 单位), 年. 起页~ 止页.

**学位论文:** 作者. 论文名[ D ]. 保存地: 保存单位, 年份.

**报告:** 作者. 论文名[ R ]. 出版地. 出版单位, 出版年.

**专利:** 专利所有者. 专利题名[ P ]. 专利国别: 专利号, 出版日期.

11. 来稿文责自负, 切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问. 对未刊稿件一般不退, 请作者自留底稿.

12. 投稿请附作者单位详细地址, 邮编, 电话号码, 电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102, 010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn