

O_3/TiO_2 催化氧化工艺对饮用水中 AOC 的影响

梁涛, 马军*, 王胜军, 杨忆新, 张静

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以陶粒、硅胶和沸石为载体, 分别负载二氧化钛(TiO_2)进行臭氧催化氧化去除硝基苯的实验, 并对饮用水中生物可同化有机碳(AOC)所代表的小分子有机物(酮、醛、醇和羧酸类物质)的生成情况进行了研究. 发现臭氧催化氧化比单纯的臭氧氧化能更彻底地将部分大分子有机物氧化成小分子中间产物, 陶粒、硅胶和沸石负载 TiO_2 3 种催化剂分别将 AOC 从大约 $300 \mu g \cdot L^{-1}$ 增加到 $674.1 \mu g \cdot L^{-1}$ 、 $847.2 \mu g \cdot L^{-1}$ 和 $882.1 \mu g \cdot L^{-1}$, 并且分别使 AOC/TOC 从原水的 4.68% 升高到 30.5%、33.21% 和 46.04%, 大大地提高了水中有机物的可生物降解性. 如果增加臭氧投量, 催化氧化可使小分子有机物部分被氧化, 致使水样 AOC 又略有回降. 在这一过程中, AOC-NOX 所代表的羧酸类物质急剧增加, 达到总 AOC 的 90% 以上, 取代 AOC-P17 成为了 AOC 的主体组成部分.

关键词: AOC; 催化氧化; O_3/TiO_2 ; 小分子氧化副产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2004-05

Impacts of AOC by O_3/TiO_2 Catalytic Oxidation in Drinking Water

LIANG Tao, MA Jun, WANG Sheng-jun, YANG Yi-xin, ZHANG Jing

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

Abstract: This paper presents catalytic oxidation with titanium dioxide nano-particles loaded on several selected carriers, which are ceramic, silica gel and zeolite, to remove nitrobenzene from drinking water in ozonation. In this study assimilable organic carbon (AOC) is our interest and assumed as a parameter responsible for low molecule organic carbon such as ketone, aldehyde, alcohols and carboxyl acids in drinking water. Catalytic oxidation is more effective than ozonation alone in the degradation of larger fractions of organics to lower fractions. AOC was increased from $300 \mu g/L$ to $674.1 \mu g \cdot L^{-1}$, $847.2 \mu g \cdot L^{-1}$ and $882.1 \mu g \cdot L^{-1}$ by the catalysis ozonation of cerami/ TiO_2 , silica gel/ TiO_2 , cerami/ TiO_2 respectively, and the proportion of AOC in TOC can be increased from 4.68% to 30.5%, 33.21% and 46.04%, respectively. The catalytic oxidation enhanced the biogradability of organics in the water greatly. With the ozone dosage increase, AOC began to reduce slightly because the low molecular size organic carbon was mineralized. In the processes, AOC-NOX consisting of carboxyl acid mostly increased rapidly, resulting in increase of the proportion of AOC-NOX in AOC over 90% and the majority of AOC turned from AOC-P17 to AOC-NOX.

Key words: AOC; catalytic ozonation; O_3/TiO_2 ; low molecular size fractions of the organic matter

高级氧化工艺是利用 $\cdot OH$ 氧化分解水中有机污染物的新型氧化除污染技术, $\cdot OH$ 是目前已知可在水处理中应用的最强的氧化剂. 臭氧催化氧化技术作为物化处理技术之一, 具有处理效率高、对有毒有害污染物分解较彻底等诸多优点, 从而展现出在难降解有机物和微污染水源水治理方面的应用前景^[1,2]. 臭氧催化氧化法是以羟基自由基为主要氧化剂与有机物发生反应, 生成的有机自由基可以继续参加 $\cdot OH$ 的链式反应, 或通过生成有机过氧化物自由基后进一步发生氧化分解反应^[3]. 近年来, 异相催化臭氧氧化^[4-8]技术引起了人们的普遍关注, O_3/TiO_2 是一种异相催化氧化工艺, 具有易于操作、吸附催化能力强、耗能少等特点. 为了减少工艺后期的过滤成本, 选取了 3 种载体: 陶粒、硅胶和沸石负载 TiO_2 .

生物可同化性有机碳(assimilable organic carbon, AOC)是目前国外通行的表示饮用水中可生物降解

有机物的指标. AOC 代表了有机物中最易被微生物合成菌体的、支持异养细菌生长繁殖最好的营养基质^[9]. 50% ~ 70% 的 AOC 由相对分子质量小于 1 000 的物质组成, 只占总碳(total organic carbon, TOC)的很小一部分, 主要成分为羧酸、酮类、醛类和醇类^[10]. AOC 能够代表一定的分子构成, 其在给水处理各工艺中的变化规律在国内已有研究, 常规处理主要是去除大分子有机物, 所以对 AOC 只有小幅度的去除作用^[11], 但臭氧催化氧化工艺对 AOC 的影响方面的研究还鲜见报道.

本研究考察了 AOC 所代表的小分子物质在异相催化臭氧氧化(载体负载 TiO_2)过程中的变化规律,

收稿日期: 2006-10-08; 修订日期: 2006-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578051)

作者简介: 梁涛(1979 ~), 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

比较了臭氧催化氧化和臭氧单独氧化后 AOC 的变化情况,同时考察了陶粒、硅胶和沸石负载 TiO₂ 3 种催化剂对 AOC 变化及硝基苯去除方面的催化效果.

1 材料与方法

本试验中的催化剂选用吸附催化能力较为突出的二氧化钛(TiO₂),载体分别为陶粒(直径 3 ~ 4 mm)、硅胶(直径 2 mm 左右)与沸石(颗粒尺寸为 20 ~ 40 目).

1.1 实验条件

实验装置如图 1 所示,试验温度 20℃,容器 1 为饱和臭氧水溶液制备柱,将催化剂 100 g 装在容器 2 中,通过磁力泵将饱和臭氧水溶液送到装有催化剂的容器 2 中,待氧化水样也同时注入容器 2 中进行反应.TOC 测定用 TOC_{VPH} 型岛津 TOC 测定仪.采用 DHX- I 型(哈尔滨久久电化学有限公司)空气臭氧发生器,臭氧投量共分 3 档,1 档臭氧投量 19.8 mg•min⁻¹,2 档臭氧投量 41.9 mg•min⁻¹,3 档臭氧投量 62.1 mg•min⁻¹,时间 30 min.单独臭氧氧化时,容器 2 内不放置催化剂,尾气用碘化钾溶液吸附.

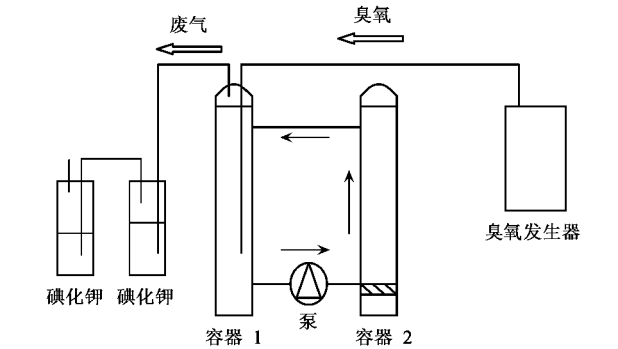


图 1 实验装置
Fig.1 Reactor for ozonation

测定 AOC 的变化规律.实验用水于 11 月下旬取自松花江哈尔滨段,送到实验室后经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后测各项指标(表 1),反应器内溶液 6 L,进行氧化试验.

表 1 实验用水水质

Table 1 Characteristics of the water in this experiment					
水温 /℃	pH	TOC /mg•L ⁻¹	UV ₂₅₄	浊度 /NTU	色度 /倍
20	7.53	5.78	4.67	57.4	25.8

1.2 催化剂的制备

3 种催化剂都采用常规的溶胶凝胶法进行负

载.二氧化钛溶胶(Ti-based sol)由 99% 的乙醇、钛酸丁酯(tetra-n-butyl titanate)和盐酸按 4:1: $\frac{1}{12}$ 的比例配置.乙醇在磁力搅拌器上振荡的同时,逐滴滴入钛酸丁酯,连续振荡 1 h 后再逐滴滴入盐酸,使其完全混合.分别把陶粒、硅胶和沸石用蒸馏水清洗后 100℃ 以下烘干,浸泡在按上述方法配置的二氧化钛溶胶中,比例为 30 g 载体浸入 100 mL 溶液,磁力振荡混合 24 h.将负载后的载体放置在马弗炉内程序升温,程序升温 2℃•min⁻¹,升至 600℃,保持 2 h,取出后冷却至室温备用.

1.3 测定方法

AOC 采用先后接种法测定,水样接种体积为 40 mL,培养基为 LLA,培养温度为 20℃.这种测定方法由荷兰的 Vander 等人首先提出^[9],后经 Kaplan 等人改进^[11].测定所用的菌种是从水中分离出来的荧光假单胞菌 P17 和螺旋菌 NOX,其中 P17 为营养多样性细菌,但不能利用草酸类基质,而 NOX 可利用草酸类基质,因此 AOC 为 AOC-P17 与 AOC-NOX 之和以乙酸钠作为标准基质,对生长到静止期时的细菌进行平板计数,根据不同乙酸钠浓度和在此浓度下 2 种菌达到生长静止期的数量作标准曲线,求出其生长因子.水样先接种 P17,培养至稳定期计数后巴氏灭菌再接种 NOX^[12~14].然后再根据待测水样中接种的 P17 和 NOX 生长菌落数和生长因子求出 AOC.因此实验结果为二者之和:

AOC = AOC-P17 + AOC-NOX

2 结果与讨论

2.1 臭氧及不同载体的催化氧化对 TOC 的去除率

臭氧氧化以及 3 种载体负载 TiO₂ 的催化臭氧氧化对 TOC 的去除效果如图 2 所示.臭氧主要与水中带不饱和键的有机物发生反应,投量从 41.9 mg•min⁻¹增加到 62.1 mg•min⁻¹过程中,TOC 去除率几乎没有提高,稳定在 49% 左右,证明单纯的臭氧氧化对 TOC 的氧化能力有一定局限性.而陶粒、硅胶和沸石负载 TiO₂ 的催化氧化对有机污染物的降解较为彻底,从图 2 可以明显地看出,TiO₂ 的催化臭氧氧化对 TOC 的去除率大大高于臭氧单纯氧化的效果,随着臭氧投量的增加,TOC 的去除率也在不断增加,分别达到 61.76%、65.15% 和 74.46%.

负载了 TiO₂ 的硅胶和沸石催化氧化能力高于陶粒载体.这 3 种载体不同的吸附和催化能力都对 TOC 的去除起到一定辅助作用,但对 TOC 的去除起

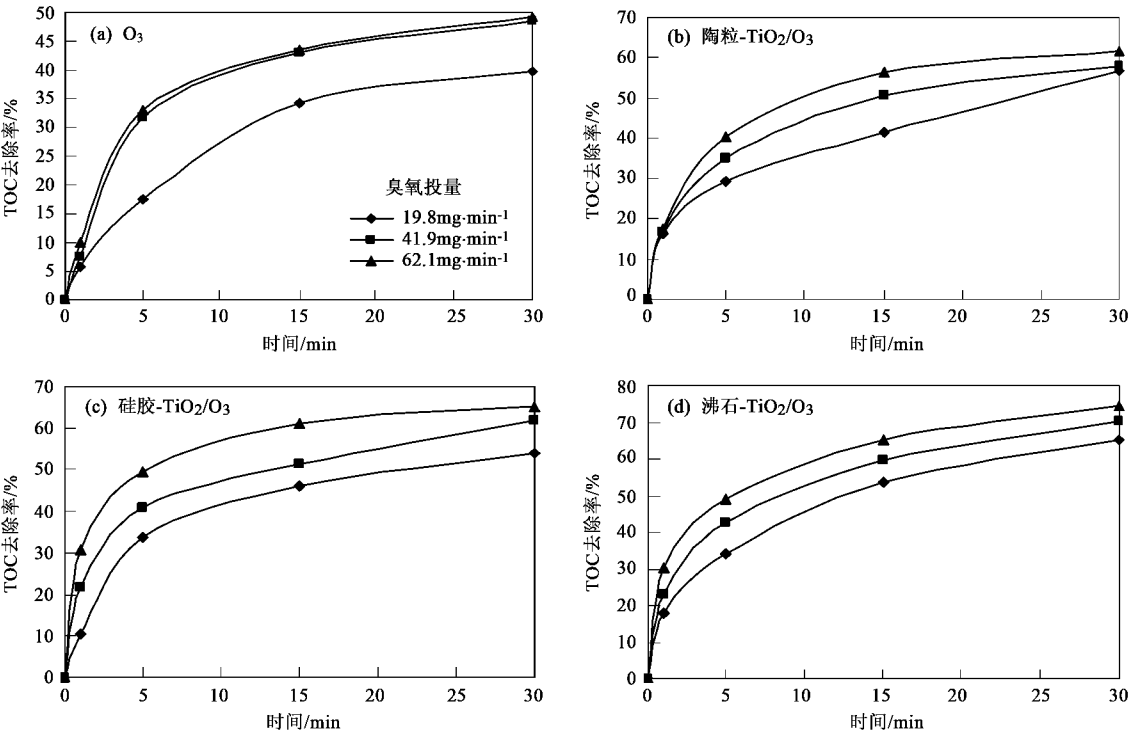


图 2 臭氧与 TiO₂ 臭氧催化氧化过程中 TOC 的去除率

Fig.2 Removal of TOC in ozonation and catalytic ozonation by TiO₂

决定作用的是 TiO₂ 的催化氧化,去除率的差异主要体现了这 3 种载体负载 TiO₂ 的能力大小.

2.2 AOC 的变化规律

氧化后的水样用 AOC 先后接种法进行测定,测定结果如图 3 所示.原水的 AOC 值均在 230 ~ 330 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,水质稳定,AOC 浓度较低.臭氧氧化后 AOC 提高了 75.8%,而文献[15]指出,在臭氧投量为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,AOC 只提高了 25.6%,这可能是由于臭氧投量不同所致.而经过催化氧化之后,AOC 值均有大幅度的升高,平均几乎增加到原始浓度的 3 倍,远远大于单纯臭氧氧化的结果.

这主要是由于臭氧与水中带不饱和键的有机物(苯酚等多环芳烃)发生氧化反应,生成醛、酮、醇和羧酸等中间产物.臭氧的氧化副产物为 P17 和 NOX 菌提供了丰富的营养物质,造成 AOC 值的升高.异相臭氧催化氧化过程中,产生大量的羟基自由基,提高了氧化能力.使一些不能够被臭氧氧化的大分子物质,断裂成为可以被细菌吸收的小分子物质.

如图 3(b)在催化能力稍差的陶粒作为载体的实验中,AOC 值在臭氧投量达到 3 档(62.1 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$)时,仍在继续增长.说明可以被催化氧化的有机物还没有完全转化为中间产物酮醛酸.而图

3(c)和 3(d)硅胶和沸石作为载体的实验中,当臭氧投量达到 3 档(62.1 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$)时,AOC 值都呈现出下降的趋势.分析认为,在臭氧投量较低的情况下,催化氧化只是将一部分有机物氧化成了 AOC.继续增加臭氧投量,结果会将新增加的 AOC 进一步氧化,造成 AOC 的降低.这也间接证明,催化氧化将大分子有机物氧化成小分子有机物是非常彻底的,可以将中间产物更进一步氧化.

AOC 产物的生成比较复杂,是亲水性溶脂性有机物.在催化氧化过程中,一方面一部分有机物甚至是难以被臭氧降解的有机物,被氧化成了 AOC;另一方面 AOC 自身也在不断地被氧化分解,结果就是 AOC 的生成和分解之间的一个动态平衡过程^[16].

2.3 AOC 组成成分的变化

实验中,原水 AOC 的主体组成部分都是 AOC-P17,平均占总 AOC 的 80%.经过臭氧及臭氧催化氧化之后,AOC 值增长主要来源于 AOC-NOX 大幅增加.催化氧化后更为明显,在反应初期略有增加之后,AOC-P17 值开始明显下降,从而使出水 AOC 的主体变成 AOC-NOX,达到总 AOC 的 90% 以上.

臭氧氧化的中间产物多是螺旋菌 NOX 可利用的物质,国外也有类似报道^[17].催化氧化使 AOC-

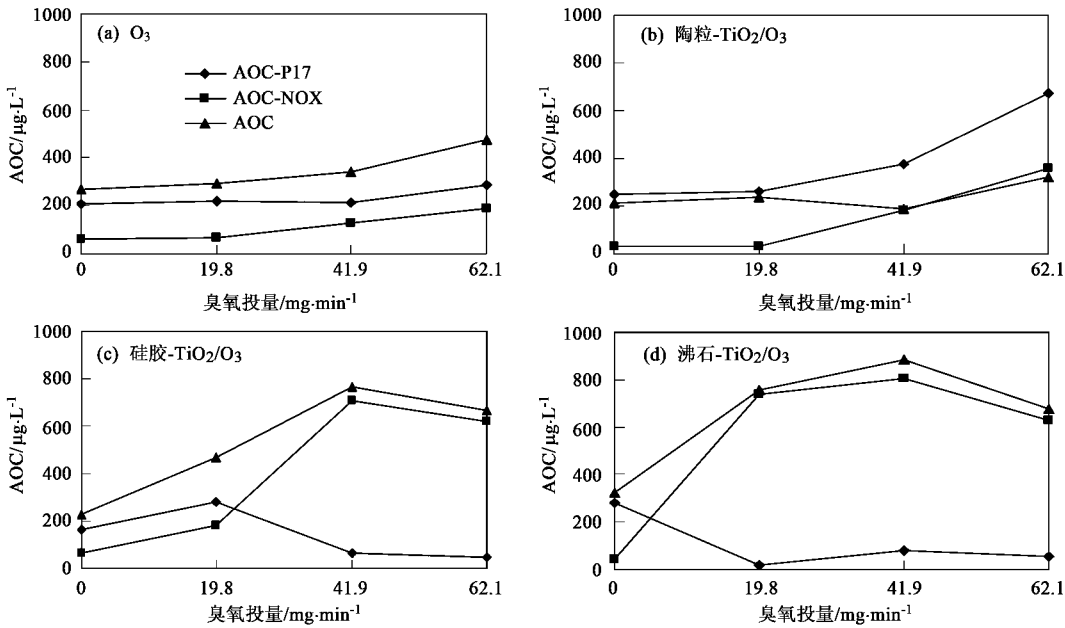


图 3 不同臭氧投量下臭氧氧化与 TiO₂ 臭氧催化氧化后 AOC 的变化

Fig.3 Effect of ozone dosage on AOC after ozonation and catalytic ozonation by TiO₂

NOX 增大了很多,这主要是因为催化臭氧氧化的中间产物多是螺旋菌 NOX 可利用的物质,即羧酸类物质.而催化氧化后 AOC-P17 反而降低,可能是部分 P17 菌利用的营养基质被氧化,也可能由于 NOX 菌的营养基质增加,增强了 NOX 对这 2 种菌种交叉利用的营养物的竞争能力,使 AOC-P17 值下降.由此也表明,不能够被 NOX 菌株利用的酮、醛、醇等有机物,更容易被催化氧化.

2.4 可生物同化性提高

影响有机物可生化性的主要因素是有机物的电荷特性和空间结构^[18].对单一基质,其电荷特性和空间结构较易表征;但对混合基质则十分困难,尤其是水源水中有机物多种多样,结构性差异很大,很难一一描述,只能用一个综合性的参数加以表征.AOC 主要是小分子量的有机物,其相对分子质量在 1 000 以下,相对分子质量大于 1 000 的有机物可生化性很差.相对分子质量小于 1 000 的有机物芳香度较低,非腐殖酸类有机物占很大成分,而且亲水性强,可以作为微生物生长的物质和能量来源.AOC/TOC 体现了水中有机物可生物同化性的程度,对于研究饮用水的可生化性有十分重要的意义.

臭氧氧化以及 3 种载体负载 TiO₂ 的催化臭氧氧化后 TOC 总值降低的同时,氧化后的 AOC 值迅速提高(如图 3),造成 AOC 与 TOC 的比值大幅上升(如图 4).臭氧氧化后,这一比值从 4.68% 逐渐升高

到 16.2%.而催化氧化后,AOC/TOC 迅速升高,沸石负载 TiO₂ 的催化氧化结果最高可达到 51.02%.随着催化臭氧氧化中臭氧投量的增加,AOC 被进一步氧化,AOC/TOC 略有回落,但其值仍很高.在自然水体中 AOC/TOC 仅为 0.1%~10%^[19].

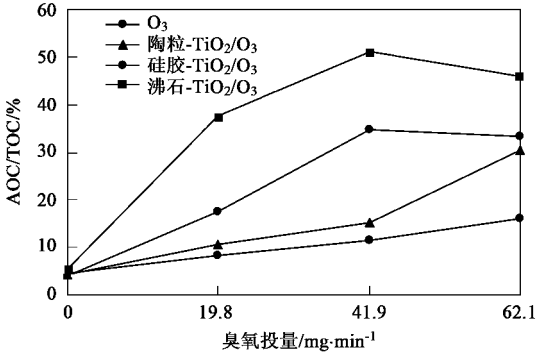


图 4 不同臭氧投量下臭氧氧化与 TiO₂ 臭氧催化氧化后 AOC/TOC 的变化

Fig.4 Effect of ozone dosage on the AOC/TOC ratios after ozonation and catalytic oxidation in the presence of TiO₂

实验结果表明,在饮用水处理工艺中,臭氧催化氧化后,水样的可生化性大大提高,都在 30% 以上,比臭氧出水的可生化性大大提高.在催化臭氧氧化后续再采用生物处理,小分子可生化性有机物可得到进一步较为彻底地去除.但如果催化氧化后直接消毒出水,尤其是加氯消毒后,AOC 会继续升高^[20].

加氯消毒工艺可以杀灭水体中的微生物,并且将杀灭的微生物氧化成 $\text{AOC}^{[21]}$. 进入管网前 AOC 严重超标,会导致细菌在管网中生长并附着在管壁上形成生物膜,这种生物膜可诱发管道锈蚀,老化的生物膜脱落则会引起管网水色度、浊度上升,细菌数量增加等一系列供水问题,最终导致饮用水供水管网的二次污染. 故而,催化氧化后,应该采用生物处理或活性炭吸附等后续工艺进一步去除小分子有机物^[22]. 臭氧催化氧化和单独臭氧氧化都不能作为消毒前饮用水处理的终端工艺.

3 结论

(1) 臭氧可以把大分子物质氧化成小分子的中间产物,催化氧化则氧化得更为全面彻底,提高了单位臭氧投量的效率,大大地降低了出水的生物稳定性.

(2) AOC 值的下降,表明催化氧化可以在低 O_3 投量下把酮、醛、醇、羧酸进一步氧化.

(3) AOC-NOX 的增大以及 AOC-P17 的减少,说明氧化中间产物中 AOC-NOX 所代表的羧酸类物质占主体,而酮醛醇类物质较易于被催化氧化.

(4) 催化氧化大大地提高了出水有机物的可生物同化性(AOC/TOC),建议采用生物处理作为后续工艺.

参考文献:

- [1] 韦朝海,陈传好,王刚,等. Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J]. 环境科学, 2001, **22**(5): 60 ~ 64.
- [2] 胡军,周集体,孙丽颖,等. 芳香化合物的光催化-臭氧联用降解研究[J]. 环境科学与技术, 2004, **27**: 15 ~ 18.
- [3] Yao C C, Haag W R. Rate constants for direct reaction of Ozone with several drinking water contaminants[J]. Wat Res, 1991, **25**(4): 761 ~ 773.
- [4] Andrezzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese[J]. Water Research, 1998, **32**(5): 1492 ~ 1496.
- [5] Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al.* TiO_2 -catalysed ozonation of raw river water[J]. Water Research, 2000, **34**(5): 1525 ~ 1532.
- [6] Nathalie P V L, Florence D, Benito A, *et al.* Reactivity of various Ru/CeO_2 catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions[J]. New J Chem, 2000, **24**(4): 229 ~ 233.
- [7] Rutkovskii A E, Vishnyakov L R, Chekhovshkii A A, *et al.* Use of

- plasma technology in creating catalysts on carriers [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000, **39**(3 ~ 4): 207 ~ 209.
- [8] 尹琳. Zn-粘土催化剂对染料废水的 O_3 氧化降解性能的影响[J]. 高校地质学报, 2000, **6**(2): 260 ~ 264.
- [9] Van der, Kooij D, Visser A, *et al.* Detemining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water[J]. J AWWA, 1982, **74**(10): 540 ~ 545.
- [10] Hem L J, Efraimnsen H. Assimilable organic carbon in molecular weight fraction of natural organic matter[J]. Water Res, 2001, **35**(4): 1106 ~ 1110.
- [11] Kaplan L A, Bott T L, Reasoner D J, *et al.* Evaluation and simplification of the assimilable organic carbon nutrient bioassay for bacterial growth in drinking water [J]. Appl Environ Microbiol, 1993, **59**(5): 1532 ~ 1539.
- [12] Bradford S M, Palmer C J, Olson B H. Assimilable organic carbon concentrations in Southern California surface and groundwater [J]. Water Res, 1994, **28**: 427 ~ 435.
- [13] 周立红,刘文君,张丽萍,等. 可同化有机碳测定方法探讨[J]. 集美大学学报, 1999, **4**(3): 19 ~ 23.
- [14] Piriou P, Dukan S, Kiene L. Modelling bacteriological water quality in drinking water distribution systems[J]. Water Sci Tech, 1998, **38**(8/9): 299 ~ 307.
- [15] 吴红伟,刘文君,王占生. 臭氧组合工艺去除饮用水源水中有机物的效果[J]. 环境科学, 2000, **21**(4): 29 ~ 33.
- [16] 马军,刘晓飞,王刚,等. 臭氧/高锰酸盐控制臭氧氧化副产物[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(6): 12 ~ 15.
- [17] Van der, Kooij D, Visser A, *et al.* The effects of ozonation, biological filtration and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water [J]. Ozone Sci Eng, 1989, **11**: 297 ~ 311.
- [18] 王占生. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 43 ~ 51.
- [19] Noeon P, Boksoon K, Minjeong S, *et al.* Application of various membranes to remove NOM typically occurring in Korea with respect to DBP, AOC and transport parameters [J]. Desalination, 2005, **178**: 161 ~ 169.
- [20] Schneider R P, Ferreira L M, Binder P, *et al.* Dynamics of organic carbon and of bacterial populations in a conventional pretreatment train of a reverse osmosis unit experiencing severe biofouling [J]. J Membrane Science, 2005, **266**: 18 ~ 29.
- [21] Hu J Y, Song L F, Ong S L, *et al.* Biofiltration pretreatment for reverse osmosis (RO) membrane in a water reclamation system [J]. Chemosphere, 2005, **59**: 127 ~ 133.
- [22] Hu J Y, Wang, Z S, Ng W J, *et al.* The effects of water treatment processes on the biological stability of potable water [J]. Wat Res, 1999, **33**: 2587 ~ 2592.