

Ru/AC 催化臭氧氧化难生物降解有机物

王建兵^{1,2}, 侯少沛¹, 周云瑞², 祝万鹏², 何绪文¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:研究了臭氧单独氧化和 Ru/AC 催化臭氧氧化 DMP、酚类物质和消毒副产物前体物. 结果表明, Ru/AC 能显著提高臭氧氧化中有机物的矿化效果. 在 DMP 降解中, 反应 100 min 后 TOC 的去除率由单独臭氧氧化的 28.84% 提高到 66.13%. 在 23 种酚类物质降解中, 反应 60min 后 TOC 的去除率由单独臭氧的 9.57% ~ 56.08% 提高到 41.81% ~ 82.32%. 相对于单独臭氧, Ru/AC 催化臭氧氧化更能有效地降低水源水中消毒副产物的生成势, 以卤乙酸生成势的降低最为明显, 100 min 后卤乙酸生成势由 144.02 $\mu\text{g/L}$ 降到 58.50 $\mu\text{g/L}$, 低于美国环保局规定的限制浓度 60 $\mu\text{g/L}$. 而使用单独臭氧处理并不能使卤乙酸生成势降到符合美国 EPA 的规定. 比较了 BAC、O₃ + BAC、O₃/AC + BAC 以及 Ru/AC + O₃ + BAC 工艺处理水源水的效果, TOC 平均去除率分别为 3.80%、20.14%、27.45% 和 48.30%; COD 平均去除率分别为 4.37%、27.22%、39.91% 和 50.00%; UV₂₅₄ 去除率分别为 8.16%、62.24%、67.03% 和 84.95%. Ru/AC + O₃ + BAC 工艺相比其他工艺, 更能有效地去除 TOC、COD 和 UV₂₅₄, 整个过程中没有观察到金属 Ru 的溶出, 是一种很有应用潜力的微污染水源水深度处理工艺.

关键词:催化臭氧氧化; 邻苯二甲酸二甲酯; 酚; 消毒副产物; 水源水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2565-05

Ru/AC Catalyzed Ozonation of Recalcitrant Organic Compounds

WANG Jian-bing^{1,2}, HOU Shao-pei¹, ZHOU Yun-rui², ZHU Wan-peng², HE Xu-wen¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Campus, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ozonation and Ru/AC catalyzed ozonation of dimethyl phthalate (DMP), phenols and disinfection by-products precursors were studied. It shows that Ru/AC catalyst can obviously enhance the mineralization of organic compounds. In the degradation of DMP, TOC removal was 28.84% by ozonation alone while it was 66.13% by catalytic ozonation. In the oxidation of 23 kinds of phenols, TOC removals were 9.57%-56.08% by ozonation alone while they were 41.81%-82.32% by catalytic ozonation. Compared to ozonation alone, Ru/AC catalyzed ozonation was more effective for the reduction of disinfection by-products formation potentials in source water. The reduction of haloacetic acids formation potentials was more obvious than thichlomethane formation potentials. After the treatment by catalytic ozonation, the haloacetic acids formation potentials decreased from 144.02 $\mu\text{g/L}$ to 58.50 $\mu\text{g/L}$, which was below the standard value of EPA. However ozonation alone could not make it reach the standard. The treatments of source water by BAC, O₃ + BAC, O₃/AC + BAC and Ru/AC + O₃ + BAC were also studied. In the four processes, TOC removal was 3.80%, 20.14%, 27.45% and 48.30% respectively, COD removal was 4.37%, 27.22%, 39.91% and 50.00% respectively, UV₂₅₄ removal was 8.16%, 62.24%, 67.03% and 84.95% respectively. Ru/AC + O₃ + BAC process is more effective than the other processes for the removal of TOC, COD and UV₂₅₄ and no ruthenium leaching observed in the solution. It is a promising process for the treatment of micro polluted source water.

Key words: catalytic ozonation; dimethyl phthalate(DMP); phenols; disinfection by-product; source water

近年来, 致癌性、致畸性和内分泌干扰性物质对饮用水造成了严重的污染. 为保证饮用水安全, 水中的这些物质必须被有效地去除. 虽然这些有机物在水中存在的浓度特别低, 但是大多数是难以生物降解的. 臭氧氧化技术被认为能够有效地去除这些有机污染物. 然而臭氧氧化技术也存在一些不足, 例如臭氧仅能氧化部分有机物, 不易将有机物彻底降解为 CO₂ 和 H₂O, 臭氧氧化的部分副产物毒性较高^[1,2]. 与之相比, 催化臭氧氧化技术可以更有效提高有机物的去除效果, 降低副产物的毒性, 因而受到更多的关注, 并取得了较大的进展^[3~6]. 然而目前催化剂大都含过渡金属氧化物, 它们会存在溶出现

象^[7], 因而必须探索高效稳定催化剂. Ru/AC 在催化湿式氧化中被认为是稳定的催化剂^[8], 由于催化湿式氧化反应条件比催化臭氧氧化的条件苛刻得多, 因而 Ru/AC 极有可能是一种良好的催化臭氧氧化催化剂.

本试验研究了 Ru/AC 催化臭氧氧化邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和酚类物质的效果, 考察了催化臭氧氧化对水源水中卤乙酸和三卤甲烷生成势的影响.

收稿日期: 2008-10-03; 修订日期: 2009-01-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50238020)

作者简介: 王建兵(1978~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为废水处理中的高级氧化技术, E-mail: wang-jb03@mails.tsinghua.edu.cn

响,比较了 Ru/AC + O₃ + BAC 工艺与其他臭氧氧化工艺在处理水源水方面的效果.

1 材料与方法

1.1 试验装置

催化臭氧氧化降解 DMP 和酚类物质以及消毒副产物前体物采用半序批式实验装置,装置和实验步骤参见文献[7], BAC、O₃ + BAC、O₃/AC + BAC 和 Ru/AC + O₃ + BAC 工艺处理水源水的实验装置如图 1,催化臭氧氧化段的反应器内径为 50 mm,高为 800 mm,有效容积为1 000 mL,水流量为 50 mL/min,停留时间为 20 min,臭氧投加量为 6.7 ~ 10 mg/L,臭氧氧气混合气体流量为 200 mL/min,催化剂投加量为 100 g,催化反应柱内径为 40 mm,高为 300 mm,有效容积为 300 mL,外循环流速为 200 mL/min,生物活性炭段水流量为 50 mL/min,反应器内径为 50 mm,高为 800 mm,有效容积为 1000 mL,停留时间为 20 min,炭床高度为 650 mm,反冲洗周期为 7 d.

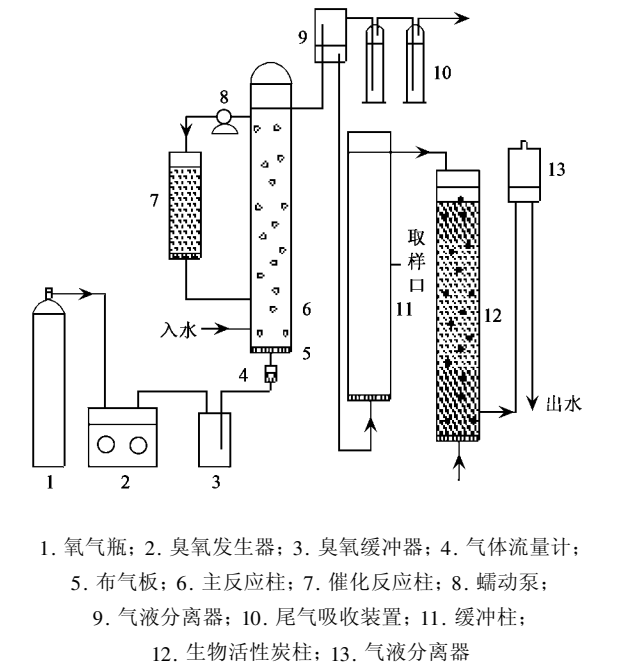


图 1 Ru/AC + O₃ + BAC 组合工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of Ru/AC + O₃ + BAC combination process

1.2 试剂与材料

实验所用的溶液均用去离子水配制, DMP 为分析纯(北京化工厂),初始浓度为 5 mg/L. 酚类物质(北京化工厂)均为分析纯,初始浓度 0.05 mmol/L. 消毒副产物实验中水源水取自京密引水渠玉渊潭段,初始 TOC 为 3.286 mg/L, UV₂₅₄ 为 0.067, 电导率

为 370 μ S/cm, pH 值为 7.17. Ru/AC + O₃ + BAC 组合工艺实验中水源水取自京密引水渠玉渊潭段,初始 TOC 为 7.557 mg/L, 高锰酸盐指数为 6.92 mg/L, UV₂₅₄ 为 0.098, 电导率为 341 μ S/cm, pH 值为 7.64, 浊度为 2.21 NTU.

Ru/AC 催化剂的制备方法为: 将 RuCl₃ 溶液和活性炭按一定比例混合, 在转速为 160 r/min 的摇床中浸渍 2 h 后, 105℃ 下干燥 3 h, 然后在 300 W 的微波中焙烧 3 min, Ru 的负载量(质量分数)为 0.5% .

1.3 分析方法

臭氧浓度检测参见文献[9], TOC 检测采用 TOC 仪(Shimadzu, TOC-Vwp, 日本). 卤乙酸和三卤甲烷生成势的分析参照美国环保局的标准方法[10]. 活性炭上的生物相使用环境电子扫描显微镜(FEI Quanta 200 FEG, 荷兰)进行分析. 溶液中金属的溶出量检测采用 ICP(Thermo Elemental, IRIS Intrepid II, USA)测定.

2 结果与讨论

2.1 催化臭氧氧化降解 DMP

图 2 给出了不同工艺处理 DMP 过程中 TOC 的变化. 在 Ru/AC + O₂ 条件下, 反应 60 min 后 TOC 去除率为 21.06%, TOC 去除率此后基本维持在这个水平, 说明 Ru/AC 对 DMP 具有中等吸附的能力. 单独臭氧氧化 DMP, 反应 100 min 后 TOC 去除率为 28.84%. 活性炭在臭氧氧化过程中具有催化活性, 在 AC + O₃ 工艺中, TOC 去除率为 50.29%, 文献报道活性炭的活性主要来源于表面的矿物质和碱性基团[11]. 在所有的工艺中, Ru/AC + O₃ 对 DMP 的矿化效果最好, TOC 去除率达到 66.13%. 可见催化臭氧

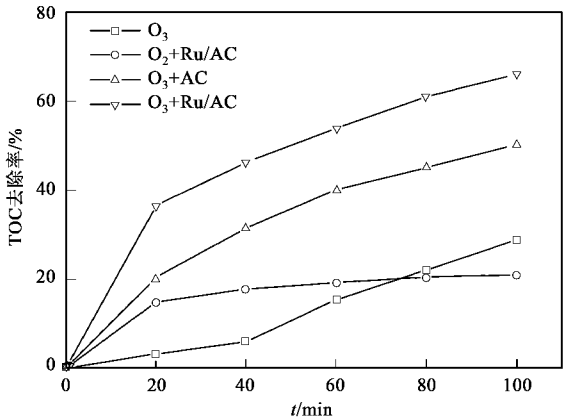


图 2 不同工艺处理 DMP 溶液过程中 TOC 去除率随时间变化

Fig.2 TOC removal courses during various processes treating DMP aqueous solution

氧化降解 DMP 的效果要远好于单独臭氧氧化.

2.2 催化臭氧氧化降解酚类物质

图 3 给出了臭氧对苯酚的降解效果,反应速率符合一级反应动力学方程,其它酚类物质降解过程也具有相同趋势,反应速率常数如表 1 所示.可以看出,酚类物质催化臭氧氧化的反应速率常数绝对值要高于单独臭氧氧化,说明 Ru/AC 催化剂对于各种酚类物质的臭氧氧化都具有一定的促进作用.催化

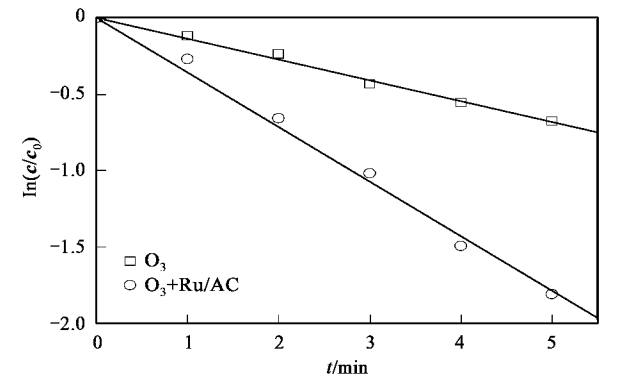


图 3 不同工艺对苯酚的去除效果

Fig.3 Evolution of degradation rates of phenol with time corresponding to different processes

污染物	表观反应速率常数/s ⁻¹		TOC 去除率/%	
	单独臭氧		单独臭氧	
	单独臭氧	催化臭氧	单独臭氧	催化臭氧
苯酚	0.136 3	0.357 5	11.10	55.00
邻氨基酚	0.332 7	0.772 8	26.60	65.71
间氨基酚	0.338 2	0.732 7	28.60	61.74
对氨基酚	0.422 1	0.54614	33.38	71.20
对氯酚	0.184 1	0.256 9	36.14	76.20
对溴酚	0.163 0	0.250 0	56.08	70.13
邻硝基酚	0.129 8	0.290 4	32.29	74.69
对硝基酚	0.139 9	0.190 7	31.53	68.21
邻甲基酚	0.113 4	0.235 0	25.76	41.81
间甲基酚	0.087 0	0.216 5	18.90	51.68
对甲基酚	0.146 1	0.325 2	15.40	49.90
邻苯二酚	0.033 3	0.175 7	26.14	69.51
对苯二酚	0.328 0	0.371 1	47.27	73.06
1-萘酚	0.185 1	0.410 5	30.0	43.30
2-萘酚	0.498 6	0.805 0	44.40	60.80
2-甲氧基酚	0.114 8	0.369 6	9.57	53.46
4-甲氧基酚	0.353 6	0.375 4	24.13	58.92
对羟基苯甲酸	0.149 6	0.244 4	51.81	82.32
4-叔丁基苯酚	0.082 0	0.213 6	36.12	76.24
2,4-二氯酚	0.209 2	0.422 5	39.34	69.73
2,3-二甲基酚	0.163 3	0.213 8	16.04	46.18
1,2,3-苯三酚	0.444 1	0.554 0	38.94	74.49
5-氯酚	0.496 0	0.639 9	32.34	56.73

剂对于酚类物质的矿化效果也有显著的提高,反应 60 min 后 TOC 的去除率由单独臭氧的 9.57% ~ 56.08% 提高到 41.81% ~ 82.32%. 通过对表观反应速率常数分析发现,对位取代基为供电子基团的酚类物质(如对氨基酚和对苯二酚)臭氧氧化活性要高于对位取代基为吸电子基团的酚类物质(氯酚、对溴酚和对硝基酚)的反应活性. 对酚类物质 TOC 去除率进行分析,发现对位取代基为供电子基团的酚类物质的矿化速率并不高于对位取代基为吸电子基团的酚类物质的矿化速率. 这说明有机物的矿化速率不仅取决于它本身的臭氧降解活性,还取决于中间产物的臭氧降解活性.

2.3 催化臭氧氧化降解消毒副产物前体物

京密引水渠渠水完全氯化后卤乙酸(HAAs)的总量为 144.02 $\mu\text{g/L}$ (见表 2),远高于美国环保总局规定的限制浓度 60 $\mu\text{g/L}$ ^[10]. 对于常见的 5 种 HAAs 物质,检测出了其中的 3 种,其中 MCAA 占 HAAs 总量的 19.12%,MBAA 占 21.58%,而致癌风险最高的 TCAA 占副产物总量的 52.94%. 同时检测出 BCAA 和 BDCAA 2 种卤乙酸类物质,分别占 1.48% 和 4.88%. 经过 Ru/AC 催化臭氧氧化处理后,水样的卤乙酸生成势(HAAFPs)降为 58.50 $\mu\text{g/L}$,降低了 59.38%,符合美国 EPA 关于饮用水的规定. 经过单独臭氧氧化处理后,HAAFPs 为 91.28 $\mu\text{g/L}$,不符合美国饮用水标准的规定. TCAA 是所有消毒副产物中致癌风险最高的一类物质^[12],在原水中 TCAA 的生成势占 HAAFP 的一半以上. 从图 4 可以看出,催化臭氧氧化能够明显降低 TCAA 的生成势,降幅为 81.32%,而单独臭氧氧化降幅仅为 55.24%,降幅提高了 26.08%. 从图 4 还可以看出,相对于单独臭氧氧化,加入 Ru/AC 催化剂,三卤甲烷生成势降低幅度相比单独臭氧氧化也有了增加. 综合以上的讨论,可以看出催化臭氧氧化能够有效的降解水源水中的消毒副产物前体物.

表 2 原水经氯消毒后各类卤乙酸的浓度¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentration of the haleacetic acids of the source water after chlorination disinfection/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						
卤乙酸	MCAA	MBAA	TCAA	BCAA	BDCAA	Total
浓度	27.54	31.09	76.24	2.13	7.02	144.02
1)MCAA:一氯乙酸,MBAA:一溴乙酸,DCAA:二氯乙酸,TCAA:三氯乙酸,BCAA:一溴一氯乙酸,BDCAA:一溴二氯乙酸						

2.4 Ru/AC + O₃ + BAC 组合工艺处理水源水

在实际工程中,臭氧氧化较多地与生物活性炭

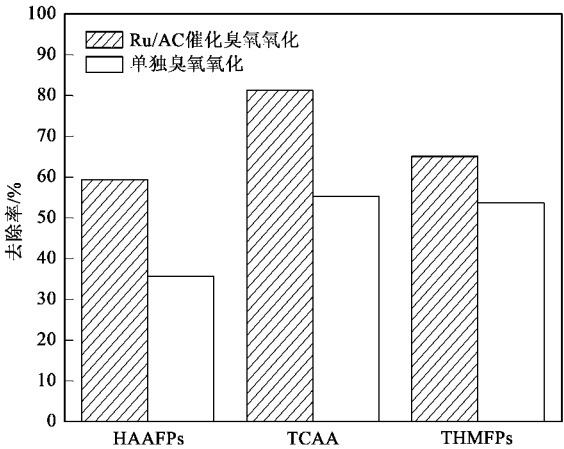


图 4 臭氧工艺对消毒副产物生成势的影响

Fig.4 Effect of ozonation process on disinfection by-product formation potentials reduction

联用形成 $O_3 + BAC$ 组合工艺,并在处理水源水中进行广泛应用^[13,14].为了更好将催化臭氧氧化和单独臭氧氧化进行对比,在相同条件下,进行了单独 BAC、 $O_3 + BAC$ 、 $O_3/AC + BAC$ 和 $Ru/AC + O_3 + BAC$ 工艺的比较试验(在图 5 中依次用 1、2、3、4 表示),试验结果如图 5 所示.

由图 5 可知,单独 BAC、 $O_3 + BAC$ 、 $O_3/AC + BAC$ 和 $Ru/AC + O_3 + BAC$ 工艺对 TOC 平均去除率分别为 3.80%、20.14%、27.45% 和 48.30%; COD 平均去除率分别为 4.37%、27.22%、39.91% 和 50.00%; UV_{254} 平均去除率分别为 8.16%、62.24%、67.03% 和 84.95%.整个过程中没有发现 Ru 的溶出,所以 $Ru/AC + O_3 + BAC$ 工艺在 TOC、COD 和 UV_{254} 去除率上相对于其它的工艺都有较大的提高,是一种很有应用潜力的微污染水源水深度处理工艺.

图 6 (a)和(b)分别为 BAC 颗粒表面和空白柱状活性炭颗粒表面的 SEM 照片.可以清楚观察到 BAC 颗粒表面的各种微生物细胞形态和分布,生物膜中丝状、螺旋状、球状、杆状等细胞均有分布,一些球状、杆状细胞以团簇结构存在.

图 6 (c)和(d)分别是 BAC 颗粒剖面以及空白柱状活性炭颗粒剖面的 SEM 照片.可以发现,在 BAC 颗粒内部较大微孔中,充满了微生物细胞颗粒,说明 BAC 颗粒为微生物提供可以附着的面积不仅仅是颗粒表面,还包括内部微孔.

颗粒活性炭本身具有许多尺度不一的微孔,从 μm 级到 nm 级,这使得它具有高达 $1\,000\,m^2 \cdot cm^{-3}$ 左右的巨大比表面积,其中一些孔直径如果大于微生

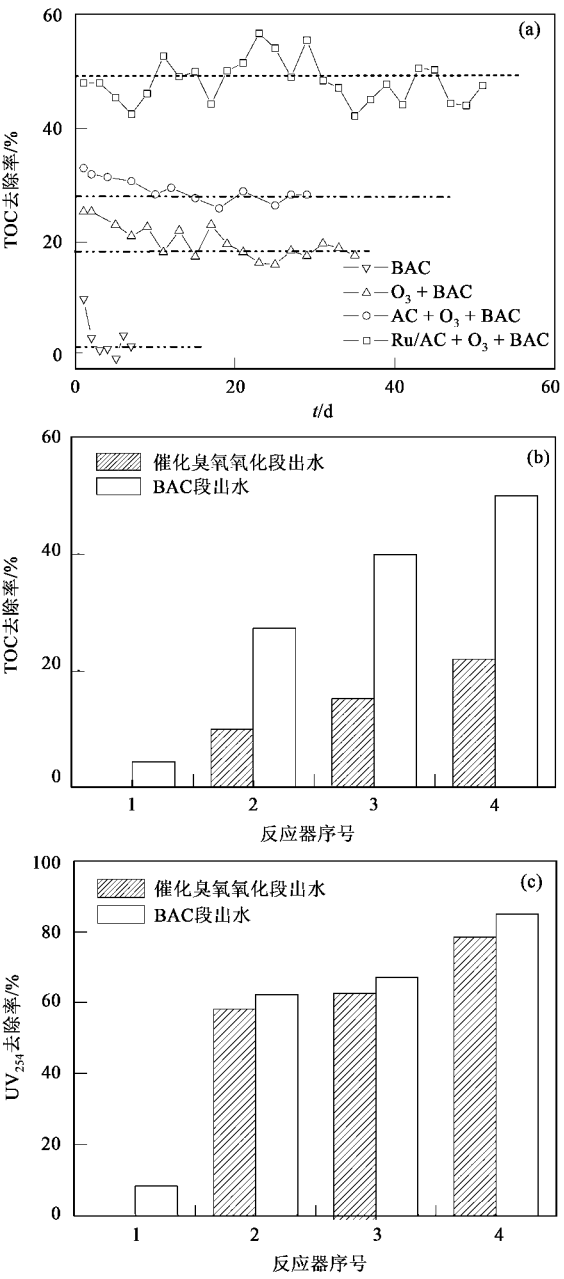


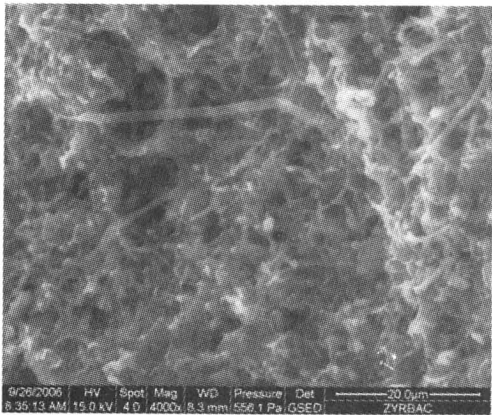
图 5 不同组合工艺的 TOC、COD 和 UV_{254} 去除率

Fig.5 TOC, COD and UV_{254} removal of various processes

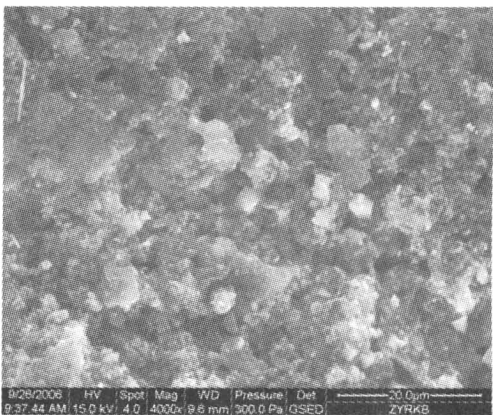
物细胞,则可以为生物膜微生物提供附着面积,这些深入到微孔内部的微生物则可以通过分泌胞外酶和吸附在微孔壁上的有机物发生酶促反应,使之降解并解吸附,从而在一定程度上恢复了 BAC 吸附能力.

3 结论

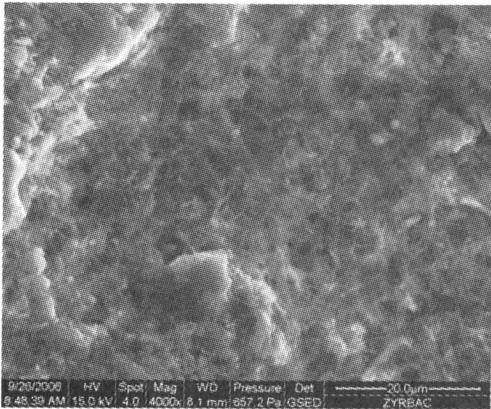
(1) Ru/AC 是一种活性较高的催化臭氧氧化催化剂, Ru/AC 催化臭氧氧化降解 DMP、酚类物质和消毒副产物前体物的效果比单独臭氧氧化均有较大的提高.



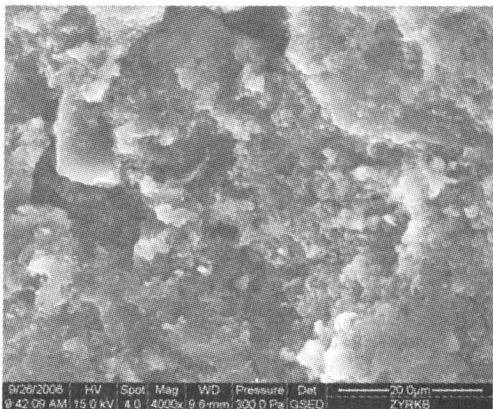
(a) BAC表面图×4 000



(b) 空白GAC表面图×4 000



(c) BAC剖面图×4 000



(d) 空白GAC剖面图×4 000

图 6 Ru/AC + O₃ + BAC 工艺中 BAC 的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of BAC in Ru/AC + O₃ + BAC process

(2)在水源水的处理中,Ru/AC + O₃ + BAC 工艺相对于 BAC、O₃ + BAC 和 O₃/AC + BAC,在 TOC、COD、UV₂₅₄ 去除率上都有较大的提高,并且在反应过程中没有发现 Ru 的溶出,是一种很有应用潜力的微污染水源水深度处理工艺.

参考文献:

[1] Bailey P S. The reactions of ozone with organic compounds[J]. Chem Rev, 1958, **58**(5): 925-1010.

[2] 陈琳,刘国光,吕文英. 臭氧氧化技术前瞻[J]. 环境科学与技术, 2004, **27**: 143-161.

[3] 陈忠林,齐飞,徐冰冰,等. γ -Al₂O₃ 催化臭氧氧化水中嗅味物质机理探讨[J]. 环境科学,2007,**28**(3):563-568.

[4] 李来胜,祝万鹏,李中和. 催化臭氧化——一种有前景的水处理高级氧化技术[J]. 给水排水,2001,**27**(6):26-29.

[5] Qu J H, Li H Y, Liu H J, *et al.* Ozonation of alachlor catalyzed by Cu/AC in water[J]. Catal Today, 2004, **90**(3-4):291-296.

[6] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese catalysed ozonation influence of radical scavengers[J]. Wat Res, 2000, **34** (15): 3822-3828.

[7] Zhou Y R, Zhu W P, Liu F D, *et al.* Catalytic activity of Ru/Al₂O₃ for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2007, **66**(1): 145-150.

[8] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, *et al.* Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts [J]. J Catal, 1997, **168**(1): 104-109.

[9] Bader H, Hoinge J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Wat Res, 1981, **15**: 449-456.

[10] Buchanan W, Roddich F, Porter N. Removal of VUV pre-treated natural organic matter by biologically activated carbon columns[J]. Wat Res, 2008, **42**(13): 3335-3342.

[11] Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M. Ozonation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Appl Catal B: Environ, 2002, **39**(4): 319-329.

[12] 徐涛,肖贤明,刘红英. 饮用水消毒副产物——卤乙酸的检测[J]. 环境科学与技术,2004,**27**(6):107-109.

[13] 陈志真,李伟光,乔铁军,等. 臭氧-生物活性炭工艺去除饮用水中 AOC 的研究[J]. 中国给水排水,2008,**24**(3):72-78.

[14] 段蕾,李伟光,丁驰,等. 臭氧在生物活性炭工艺中作用的中试研究[J]. 给水排水,2007,**33**(2):30-33.