



山东省泰和水处理有限公司

<http://www.thwater.com>

您现在的位置是：[首页](#) >> [技术专栏](#) >> [技术文章](#)

臭氧催化氧化去除水中高稳定性农药（莠去津）

作者：蔡国庆 马军

我国农药的使用率在逐渐增加，非点源污染对饮用水水质的影响逐渐加大，成为给水处理所面临的十分棘手的问题。农药具有高度的稳定性，难于被生物降解，也难于被药剂氧化。即使氧化能力很强的臭氧对于水中农药的分解效率也十分有限，例如，单独臭氧的直接氧化作用仅能使莠去津分解10-20%。高级氧化是近年发展起来的一种新型除污染技术，利用在氧化过程中产生的具有很强氧化能力的自由基强化分解水中的高稳定性有机污染物，是一类很有发展前途的除污染技术^[1]。

笔者在前期的3研究工作中，发现某些过渡金属离子或氧化物对臭氧具有良好的催化作用，从而提高臭氧对水中有机污染物的氧化分解效率。本文比较两种不同形态的催化剂对水中莠去津的去除效果，并探讨水中的天然有机成分（腐殖物质，Humic Substances, 缩写为HS）对臭氧催化氧化除污染效率的影响规律。腐殖物质一方面是自由基的引发剂和促进剂，另一方面又是自由基的抑制剂^[2,3,4]。因而探讨腐殖物质对臭氧催化氧化特性的影响，对于系统地评价催化氧化工艺对水中高稳定性有机污染物的去除效能有重要意义。

1. 试验方法

试验是在催化氧化反应器中进行的(高1300mm，直径60mm)，由臭氧发生器产生臭氧（以氧气为气源），将臭氧从反应器底部多孔玻璃砂芯转移到水中。

在试验前先用纯水冲洗反应器，再用臭氧预氧化5min，去除反应器中可能消耗臭氧的成分，然后排空，并用纯水冲洗两次。用一变速磁力泵将3 μ M莠去津溶液（3.5L）注入到反应器内。在氧化过程中，水样以85L/h的速度循环。用纯水进行的预备试验表明，如果臭氧发生器开启时间持续为0.5min，那么水中臭氧剩余量在2min后达到最大值。

试验中分别比较了两种不同形态的催化剂（催化剂A为某种形态的锰离子；催化剂B为锰的氧化物）。臭氧发生器和催化剂注入泵同时打开。0.5min后关闭臭氧发生器，2min后停止催化剂的注入。

用各种不同量的催化剂与臭氧作用，在特定时间内（2min），使催化剂的累计投量分别达到0.5、1.0、1.5mg/l。这2min时间也是臭氧注入到反应器内的时间。将水样在不同反应时间从反应器取出，分析剩余莠去津浓度。在分析测试前，立即加入硫代硫酸钠以停止臭氧化反应。

用高压液相色谱仪 (HPLC) 测量水样中的莠去津浓度, 使用C₁₈ 高压液相色谱柱以及70: 30(V/V)的甲醇和水作为流动相, 流量为1mL/min, 在220nm波长下进行检测, 利用外标法对水中莠去津浓度进行定量。

腐殖物质直接从某地表水中提取, 通过反渗透进行浓缩, 再进行冷冻干燥备用。

2. 试验结果及讨论

2.1 催化剂投量的影响

初步试验结果表明, 少量的催化剂A就可以显著地提高臭氧对莠去津的分解效率。由于莠去津不能被臭氧分解, 说明催化过程中形成了具有比臭氧更强氧化能力的中间态成分, 如OH[·]等。

高价态的过渡金属氧化物催化剂是在臭氧氧化试验前制备的。商品的高价氧化物也被用来研究其对臭氧催化氧化分解莠去津效果的影响。从图1可以看出, 单纯臭氧对莠去津的氧化效率是非常有限的。在反应最初2min莠去津的浓度呈线性降低, 但是在后面的反应时间里, 莠去津浓度的降低逐渐缓慢。研究发现, 只要加入少量的催化剂 (如0.3-0.5mg/L) 就可以使莠去津浓度大幅度降低, 在0.5min之内所分解的莠去津的量要远高于单纯臭氧在2min内的分解量。但当催化剂投量继续提高后, 莠去津的分解效率没有进一步提高, 过量的催化剂还使莠去津的分解效率有所下降。

width=300 height=280

src="http://co.163.com/neteaseivp/resource/paper/doc/20063171142577735061/image001.gif">width=306
height=310

src="http://co.163.com/neteaseivp/resource/paper/doc/20063171142577735061/image002.gif">

在试验中也研究了催化剂B对臭氧强化分解水中莠去津的效果的影响。结果表明, 与单纯臭氧氧化相比, 催化剂B也显著地促进了臭氧对莠去津的降解 (如图2所示)。说明两种不同形态的催化剂都可显著地促进臭氧对水中微量有机污染物的分解。但从商业购买的该种金属高价态氧化物则对莠去津的降解没有任何催化作用, 表明催化剂的形态对臭氧分解莠去津效率的影响是非常重要的。

2.2 腐殖物质对臭氧催化氧化效率的影响

腐殖物质 (HS) 是天然水中的主要一类有机物, 其浓度从几mg/L到几十mg/L。众所周知, 这些腐殖物质 (HS) 与臭氧反应, 并对臭氧氧化过程有复杂的影响^[2,3]。腐殖物质 (HS) 是具有多种官能团的大分子缩合物质, 含有羧酸、酚羟基、羰基等多种官能团^[5], 因而腐殖物质分子中必然含有许多不同的反应点, 简言之, 它们含有许多直接参与反应的活性点 (用[HS]_d表示), 有引发臭氧分解导致羟基自由基 (OH[·]) 生成的部位([HS]_i), 有促进链式反应的部位 ([HS]_p) 和可使链式反应终止的部位 ([HS]_s)^[2]。这样, 腐殖物质 (HS) 既可以作为自由基的引发剂([HS]_i)、促进剂([HS]_p), 又可以作为自由基的终止剂([HS]_s)

[3]。据报道[4]，当腐殖物质（HS）存在时，对改善臭氧去除莠去津的效果是十分明显的，其腐殖物质（HS）的浓度为小于4mg/L(按DOC计算)，最适宜的浓度为1mg/L(DOC)。这样，我们就可以得出结论：莠去津最大的降解过程是由于有羟基自由基（OH[·]）参与反应，该反应中臭氧与腐殖物质（HS）的反应机理是羟基自由基（OH[·]）的引发和促进过程，而不是抑制过程，更不是臭氧直接氧化过程。

在本研究中，我们考察了腐殖物质（HS）存在对臭氧催化氧化去除水中微量莠去津效率的影响，如图3所示。可以看出，单纯臭氧氧化对莠去津的去除效率是很低的，这与前人的研究结果相同，臭氧分子与莠去津的反应速度很慢，理论上臭氧不能氧化莠去津。所观察到的单纯臭氧氧化对莠去津的去除效率，可能是在pH7.0左右时水中臭氧可部分地发生自分解，生成少量的羟基自由基（OH[·]）的结果^[6]。腐殖物质（HS）的存在可以在一定程度上加速莠去津的降解（见图3），并且明显比单纯臭氧氧化效率高。这与以前的有关报道是一致的^[4]。可以观察到，较低浓度的腐殖物质（HS）就可以强化臭氧催化氧化对莠去津的去除，这很可能是由于腐殖物质（HS）引发自由基生成，加速了对莠去津的分解。腐殖物质浓度为1mg/L就可以大大地强化臭氧催化氧化对莠去津的去除。这样，当腐殖物质（HS）和催化剂A均在较低投量下（1mg/L）时，剩余莠去津的浓度大大地低于单纯腐殖物质（HS）或催化剂A存在时的莠去津剩余浓度，表明两者同时存在对于莠去津的去除具有协同作用。同样，预先制备的催化剂B也表现出类似的效应，即腐殖物质（HS）和催化剂B同时存在对莠去津的去除具有正的协同效应。

width=260 height=250

src="http://co.163.com/neteaseivp/resource/paper/doc/20063171142577735061/image003.gif">

width=430 height=213

src="http://co.163.com/neteaseivp/resource/paper/doc/20063171142577735061/image004.gif">

图4为在各种试验条件下，水中剩余臭氧浓度的变化情况。腐殖物质（HS）的存在使水中剩余臭氧浓度降低，这是臭氧和腐殖物质（HS）直接反应的结果，并且很可能是腐殖物质（HS）促进水中臭氧分解，引发了自由基生成。从图4可以看出，催化剂B的存在也使水中臭氧分解，从而导致强氧化性中间介质（OH[·]）的生成（因为莠去津的分解效率显著提高）。水溶液中催化剂A的存在要比催化剂B存在时剩余臭氧的浓度低得多，这是因为催化剂在由A形态向B形态转化过程中可能还会消耗一些臭氧。

width=357 height=258

src="http://co.163.com/neteaseivp/resource/paper/doc/20063171142577735061/image005.gif">

图5和图6为腐殖物质（HS）浓度（以DOC计）对臭氧催化氧化降解莠去津效率的影响。可以看出，对于两种形态的催化剂，较高浓度的腐殖物质（HS）（1~6mg/L，以DOC计）将导致莠去津降解效率降低。低浓度腐殖物质（HS）主要形成引发剂和促进剂，从而强化莠去津的催化氧化；而高浓度的腐殖物质（HS）则要消耗自由基，导致臭氧催化氧化工艺对莠去津的分解效率降低。从试验结果看，腐殖物质（HS）的浓度对于两种催化剂分解水中莠去津效率的影响是非常相近的。该现象说明两种形态的催化剂对于莠去津的催化氧化分解具有同样的机理。

width=381 height=246

src="http://co.163.com/neteaseivp/resource/paper/doc/20063171142577735061/image006.gif">

3. 结论

少量的催化剂可显著地提高臭氧对水中微量莠去津的去除效果。腐殖物质 (HS) 的存在对臭氧催化氧化去除莠去津有显著影响。低浓度的腐殖物质 (HS) (1mg/L, 以DOC计) 可使臭氧催化氧化效率提高, 但当腐殖物质 (HS) 浓度较高时 (例如大于2mg/L, 以DOC计), 则腐殖物质 (HS) 对莠去津的去除有不利的影响。结果表明, 低浓度的腐殖物质 (HS) 和瞬间形成的催化剂能促进臭氧分解, 引发羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$) 生成, 当低浓度腐殖物质 (HS) 和催化剂同时存在时, 又具有正的协同效应。当腐殖物质 (HS) 的浓度较高时, 其自由基抑制作用的影响是主要的, 会降低催化氧化对莠去津的分解效果。

参考文献

- [1] Berger P., Karpel N., Leitner V., Dore M., Legube B. Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine. *Water Research* [J]. 1999, 33(2), 43-441.
- [2] Staehelin J. and Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.* [J]. 1985, 19, 1206-1213.
- [3] Xiong F. et al. Ozone consumption by aquatic fulvic acids as precursors of radical-type reaction. *Pro. 10th Ozone World Congress, Monaco, March* [C]. 1991, Vol. 1, 125-138.
- [4] Xiong F. and Graham N. J. D. Removal of atrazine through ozonation in the presence of humic substances. *Ozone Sci. Eng.* [J]. 1992, 14(3), 263-268.
- [5] Black A. P. and Christman R. F. Chemical characteristics of fulvic acids, *J. Am. Water Works Assoc.* [J]. 1963, 55(7), 897-916.
- [6] Colthurst J. M. and Singer P. C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption *J. Am. Water Works Assoc.* [J]. 1982, 74, 78-83.

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计和技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号