

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2015.05.014

硅酸锌催化臭氧氧化净水效能连续流实验研究

刘玥^{1,2}, 陈忠林², 沈吉敏², 段学军¹, 龚为进¹

(1. 中原工学院能源与环境学院, 河南 郑州 450001;

2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:以实验室制备的硅酸锌为催化剂,考察了在连续流实验中催化臭氧氧化对滤后水水质的影响。结果表明,与单独臭氧氧化相比,在相同实验条件下,硅酸锌的存在能够提高水体中的臭氧浓度。硅酸锌催化臭氧氧化对滤后水的总有机碳(TOC)和天然有机物的去除效果均好于单独臭氧氧化。连续运行10 h,硅酸锌催化臭氧氧化系统中TOC的去除效果稳定,并且Zn²⁺的溶出非常少。生物可同化性有机碳(assimilable organic carbon, AOC)的测定结果表明,经过硅酸锌催化臭氧氧化处理后,滤后水中的大分子有机物所占比例明显降低,小分子有机物含量增高。GC-MS分析结果表明,单独臭氧氧化可使滤后水中有机物的种类从41种减少到27种;而硅酸锌催化臭氧氧化效果明显优于单独臭氧氧化可以使水中有机物种类减少到21种。

关键词:催化臭氧氧化;硅酸锌;净水效能;连续流;总有机物

中图分类号:TU991.2 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2015)05-0072-05

Continuous-flow study on efficiency of water treatment using zinc silicate catalyzing ozonation

LIU Yue^{1,2}, CHEN Zhonglin², SHEN Jimin², DUAN Xuejun¹, GONG Weijin¹

(1. School of Energy & Environment Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Using zinc silicate prepared in the lab as the catalyst, the impact of catalyzing ozonation on filtered water quality in continuous-flow experiment is studied. The results indicate that, under the same experimental conditions, the existence of zinc silicate can improve the concentration of ozone in water. Using zinc silicate catalyzing ozonation is more efficient than adopting ozonation alone in removing total organic matter (TOC) and natural organic matter in filtered water. During the 10 h continuous run, TOC removal efficiency is kept stable, with little leaching of Zn²⁺ observed in the treated water sample. The assimilable organic carbon (AOC) test results show that the proportion of big molecular organic compounds in the water decreases after the catalytic ozonation process, while the amount of small organic compounds increases. The results of GC-MS indicate that adopting ozonation alone can reduce the kinds of organic compounds from 41 to 27. While adopting zinc silicate catalyzing ozonation can decrease the ultimate number to 21, which shows great more efficiency than using ozonation alone.

Key words: catalytic ozonation; zinc silicate; efficiency of water treatment; continuous-flow; total organic matter

随着工业发展和城市化进程的加快,我国大部分城镇饮用水源水已受到不同程度的污染,据相关文献^[1]报道,我国七大重点流域地表水普遍受到污染,且以有机污染为主,其中I~III类水体占

45.1%,IV类和V类水体占22.9%,劣V类水体占32%。水体中的有机污染物就其来源可以分为两大类:天然有机物(NOM)和人工合成有机物(SOC)。常规的饮用水处理工艺对水体中有机污染物的去除

基金项目:国家自然科学基金(51308561);高等学校重点科研项目(15A560002);河南联合基金(U1404523)

作者简介:刘玥(1983—),女,副教授,博士,主要从事水处理研究。E-mail: yue5757@sina.com

能力十分有限,因此需要采用深度处理工艺将其从水体中彻底去除或者将其浓度降低到安全水平。臭氧氧化法是一种较安全的饮用水处理技术,使用臭氧和以臭氧为基础的高级氧化法作为预处理或深度处理工艺是近年来研究的热点。

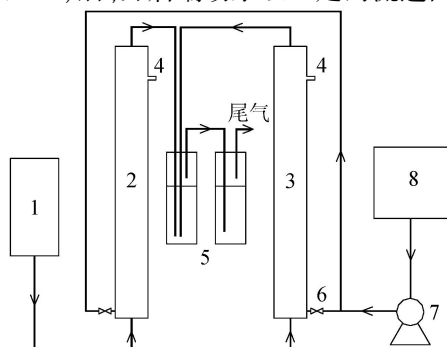
可以在给水处理中应用的高级氧化方法主要包括 UV、 H_2O_2 和臭氧之间的组合以及 O_3 /固体催化剂这种非均相催化臭氧氧化的组合。对于 O_3 /固体催化剂这一工艺,由于固体催化剂易于与水分离,二次污染少,处理流程简单,相对于其他方法更容易应用于实际生产,因此近年来引起了国内外研究者的广泛关注^[2-8]。

硅酸锌属于过渡金属硅酸盐,由于其特殊的结构和丰富的表面羟基而被研究用做臭氧分解的催化剂^[9]。在水质净化方面,硅酸锌能够有效地促进臭氧对水体中对氯硝基苯等有机污染物的去除^[10],但其对天然水体中有机物处理效果的报道还不多见。因此,笔者在实验室通过连续流实验,比较了硅酸锌作为催化剂的臭氧催化氧化技术和臭氧单独氧化技术在饮用水处理中的效能,为寻找高效实用的催化剂提供一定的实验基础。

1 实验材料和方法

1.1 实验装置

连续流实验在容积为 1 L 的反应柱中进行,实验装置如图 1 所示。该实验所用臭氧发生器(CF-G-3-010g,青岛国林臭氧装备有限公司)以干燥后的工业纯氧气为气源,臭氧产量为 0~10 g/h。臭氧尾气通过采用装有碘化钾的吸收瓶进行吸收。向催化反应柱中加入一定量的硅酸锌(硅酸锌的制备方法见文献^[9-10])后,开启蠕动泵以一定的流速向反应器



1—臭氧发生器;2—臭氧氧化反应器;3—催化臭氧氧化反应器;
4—出水口;5—尾气吸收装置;6—阀门;7—蠕动泵;8—储水池

图 1 臭氧氧化连续流实验装置

中连续注入过滤后的地表水,同时向两反应器中连续通入臭氧化气体。臭氧反应柱和催化反应柱内径均为 50 mm,高为 650 mm,距底部 50 mm 处固定有陶瓷曝气板,出水口距曝气板 510 mm。在同样的操作条件下,两反应柱溶解性臭氧质量浓度的系统误差不大于 0.03 mg/L。用蠕动泵和止水夹调节流量,使两反应柱进出水流量相等,保证水在反应柱中的停留时间一致。装置启动运行稳定后,分别定时从出水口取样,样品用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液终止氧化反应。在考察硅酸锌催化臭氧氧化过程中催化剂对水体中臭氧传质能力的影响时,向反应器中通入去离子水,其他条件与催化臭氧氧化的一致。

1.2 实验用水

实验用水以地表水为水源,经石英砂滤池过滤后进臭氧接触装置,滤后水的水质参数见表 1。

1.3 分析方法

气相臭氧浓度采用碘量法测定^[11];溶解性臭氧浓度采用靛蓝法以 723 分光光度计测定;UV₂₅₄采用 1 cm 石英比色皿在紫外-可见分光光度计上测定,测定前水样经过 0.45 μm 微滤膜过滤;总有机碳(TOC)的含量采用日本岛津公司的 VCPH 型总有机碳测定仪测定,水体中 NH_3-N 的浓度采用纳氏试剂分光光度法测定;AOC 的测定见文献[12]; Zn^{2+} 的溶出采用美国 Perkin-Elmer Optima5300DV 全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪测定。GC-MS 采用固相萃取柱(LC-18, Supelclean)富集 3 L 水样中的有机物,有机溶剂洗脱后用氮气浓缩至 1 mL,仪器条件(GC6850 Agilent):Hp-5MS 色谱柱;进样口温度 250℃。柱箱温度程序升温:初温 35℃保持 1 min,然后以 5℃/min 升温至 150℃,保持 1 min;再以 10℃/min 升温至 250℃,保持 1 min;再以 20℃/min 升温至 280℃,连接杆温度 250℃,进样量 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 硅酸锌对水体中臭氧传质能力的影响

在臭氧氧化的连续流实验过程中,气体中的臭氧向水中的传质主要受物理吸收和化学吸收两种过程的控制,并且扩散、传质及化学反应通常同时发生。加入固体催化剂后,反应器内臭氧气泡及水的流态均会发生改变,可能影响臭氧向水中的溶解速率,进而影响水处理效果。为了考察这种变化,实验比较了催化反应器和臭氧反应器中臭氧向水中转移

表 1 试验用水水质参数(滤后水)

参数	$\rho(\text{TOC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	浊度/NTU	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3\text{-N})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	温度/℃	pH
数值	3.4~4.1	0.04~0.08	0.6~1.5	1.2~5.9	0.5~0.8	1.6~1.9	20	6.4~7.4

的能力。相同实验条件下两只反应器内水中溶解性臭氧浓度的差异来自于各自气、液两相流态的差异。因此,本实验用水为去离子水。在相同的水力条件下,通过测定两反应器水中溶解性臭氧浓度随时间的变化情况来考察催化剂引起的流态变化对臭氧转移能力的影响。

向有去离子水通入的反应器气水中同向连续通入质量浓度分别为 1.0 mg/L、3.1 mg/L 和 6.1 mg/L 的臭氧化气体,每隔 10 min 取样测定水体中溶解性臭氧浓度随时间的变化情况。实验条件为水温 20℃,臭氧化气体流量为 0.6 L/min,水流流量为 50 mL/min。实验结果见图 2。

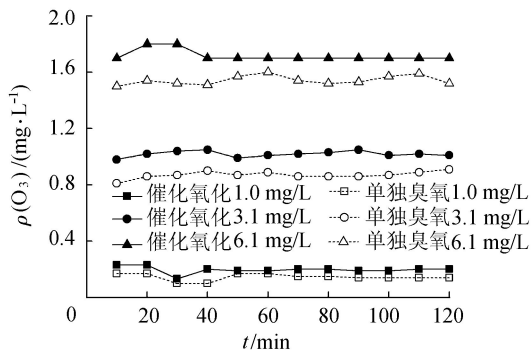


图 2 不同臭氧化气体质量浓度条件下水体中臭氧质量浓度的变化

从图 2 中可见,无论在臭氧氧化反应器或者是硅酸锌催化臭氧氧化反应器中,水体中溶解性臭氧质量浓度在臭氧化气体开始通入后均迅速增加,并且随着臭氧质量浓度的增加而逐渐增大,60 min 后两只反应器中溶解性臭氧质量浓度基本都趋于稳定。硅酸锌的存在加大了水体中的溶解性臭氧的质量浓度,在相同条件下,当系统运行稳定后,催化氧化反应器中溶解性臭氧质量浓度比单独臭氧氧化反应器中的高出 15% 左右,这是因为虽然催化剂硅酸锌的存在能够加速水体中臭氧的分解;但是在臭氧分解的同时,大量的臭氧会吸附在催化剂的表面从而加大了臭氧在催化剂表面的界面浓度;而随着界面处臭氧浓度增大,相应的臭氧在水相中的累积速度也将增大^[13]。

2.2 硅酸锌催化臭氧氧化对滤后水水质的影响

为了考察硅酸锌催化臭氧氧化工艺对滤后水水质的影响,本实验在水力停留时间 20 min、臭氧化气体浓度 3.1 mg/L、水温 20℃、臭氧化气体流量 0.4 L/min、pH=7.0±0.1、硅酸锌投加量 1.0 g/L 的情况下,分别考察了单独臭氧氧化工艺和硅酸锌催化臭氧氧化工艺对滤后水中 TOC、UV₂₅₄、NH₃-N、AOC 以及挥发性有机物的影响。

2.2.1 对 TOC 的去除情况

从图 3 可知,硅酸锌催化剂单独吸附对原水的

TOC 没有去除。系统运行稳定后,单独臭氧氧化工艺对 TOC 的去除率为 13%~15%。硅酸锌催化臭氧氧化工艺对滤后水的 TOC 有较高的去除效果,系统运行稳定后去除率为 31%~37%,其去除率大于单独臭氧氧化对 TOC 的去除率,表明了硅酸锌具有较好的催化臭氧氧化效果。连续运行 600 min,TOC 的去除率基本保持稳定,说明硅酸锌的催化稳定性较好。

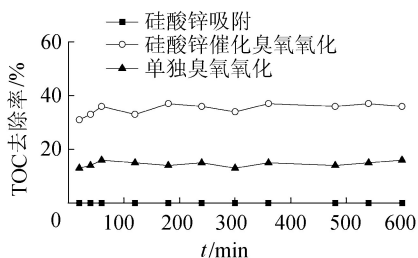


图 3 硅酸锌催化臭氧氧化对滤后水 TOC 去除情况

对硅酸锌催化臭氧氧化工艺处理滤后水过程中 Zn²⁺ 的溶出情况进行了连续监测,实验结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,硅酸锌在催化反应过程前 60 min 内有少量的 Zn²⁺ 溶出,水体中 Zn²⁺ 最高质量浓度为 0.57 mg/L,但该浓度远低于最新颁布的国家饮用水标准 GB 5749—2006《生活饮用水标准》中的规定限值 1.0 mg/L。随着连续运行时间的增加,催化剂中 Zn²⁺ 的溶出逐渐降低,连续运行 6 h 后水体中 Zn²⁺ 含量趋于检测限以下。

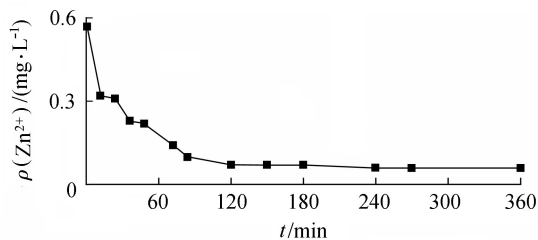


图 4 硅酸锌催化臭氧氧化滤后水中 Zn²⁺ 溶出情况

2.2.2 对天然有机物的去除情况

水体中的天然有机物 (NOM) 对人体没有直接的危害,但是其与水中溶解态和颗粒态物质的反应对水质及净水过程有很大的影响,一般情况下以 254 nm 处的吸光值 (UV₂₅₄) 反应水中天然有机物的相对含量。图 5 显示了连续流实验过程中单独臭氧

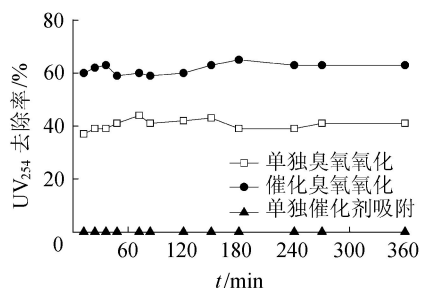


图 5 硅酸锌催化臭氧氧化对滤后水中 UV₂₅₄ 的去除情况

氧化工艺和硅酸锌催化臭氧氧化工艺对水体中 NOM 的去除效果。

从图 5 可以看出,系统运行稳定后,单独臭氧氧化过程对 UV_{254} 的去除率为 37% ~ 43%。可见滤后水中对紫外光具有吸收性的非饱和构造的有机物可以被单独臭氧氧化,从而使浓度大幅度降低,改善了滤后水的可生化性。在硅酸锌催化臭氧氧化的情况下, UV_{254} 的去除率约为 59% ~ 65%,与单独臭氧氧化相比有一定程度的提高。笔者的早期研究结果表明^[9-10],硅酸锌能够促进臭氧分解产生强氧化性的羟基自由基,羟基自由基的氧化没有选择性,对和臭氧反应活性低的组分也有很强的氧化能力。因此,除了催化臭氧氧化对 TOC 有较高的去除率外,羟基自由基能进一步氧化 NOM 中的难被臭氧氧化的物质。

2.2.3 NH_3-N 的变化情况

NH_3-N 是指在水体中以游离氨(NH_3)和离子铵(NH_4^+)形式存在的氮,水体的 pH 值和温度直接影响着两者的组成比例。水体中的 NH_3-N 主要来源于微生物作用下生活污水中含氮有机物的分解产物,焦化、合成氨等工业废水排放物以及农田排水等。由图 6 可以看出,硅酸锌的吸附作用对滤后水中的 NH_3-N 去除没有任何影响。在单独臭氧氧化过程中, NH_3-N 的质量浓度出现了先升高后降低的趋势,按照 NH_3-N 氧化理论推测,该水体中可能含有氨基酸等有机物,在臭氧氧化过程中,部分含氮有机物转化为 NH_3-N ,这是造成 NH_3-N 质量浓度升高的原因,随着反应时间的增加溶液中的 NH_3-N 质量浓度又逐渐降低,说明 NH_3-N 被臭氧继续氧化转化成 NO_3^-N ;相同反应条件下,硅酸锌催化臭氧氧化过程中溶液中的 NH_3-N 转化规律与单独臭氧氧化过程中 NH_3-N 的转化规律相似,只是随着反应时间的增加,水体中 NH_3-N 质量浓度的变化幅度比单独臭氧大。由此说明在硅酸锌催化臭氧氧化过程中有机氮转化为 NO_3^-N 更彻底。

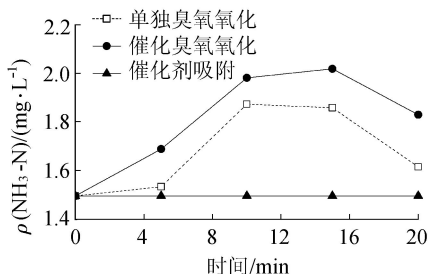


图 6 硅酸锌催化臭氧氧化对滤后水 NH_3-N 的去除情况

2.2.4 AOC 的变化情况

AOC 是目前国外通用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^[12-14]。50% ~ 70% 的 AOC 是由相对分子质量小于 1000 的物质组成,只占 TOC 的很小一部分,主要是羧酸、酮类、醛类和醇类。

实验考查了 AOC 所代表的小分子物质在硅酸锌催化臭氧氧化过程中的变化规律,比较了硅酸锌催化臭氧氧化和单独臭氧氧化后 AOC 的变化情况,实验结果如图 7 所示。原水的 AOC 质量浓度均在 130 ~ 160 $\mu\text{g/L}$ 之间,水质稳定,AOC 浓度较低,经过混凝沉淀后出水的 AOC 质量浓度降为 90 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 之间。臭氧氧化后出水的 AOC 质量浓度均在 90 ~ 105 $\mu\text{g/L}$ 之间。而经过催化氧化后 AOC 质量浓度有所升高为 100 ~ 120 $\mu\text{g/L}$ 之间。经分析可能是由于臭氧能够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 菌和 NOX 菌提供了丰富的营养物质,造成出水 AOC 质量浓度的升高。硅酸锌催化臭氧氧化过程中产生大量的羟基自由基,提高了臭氧的氧化能力,促进了大量的有机物分级,产生了更多的小分子物质,从而使出水的 AOC 质量浓度比单独臭氧氧化的还要高。

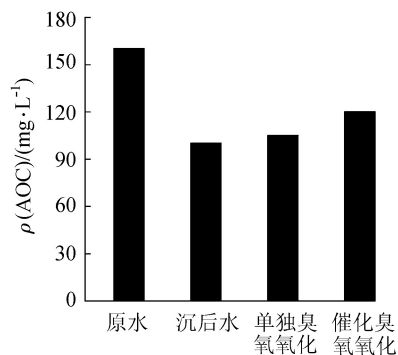


图 7 硅酸锌催化臭氧氧化处理对滤后水 AOC 的影响

2.2.5 GC-MS 分析

GC-MS 能够分离检测水中的半挥发性有机物,水中已知对人体危害较大的有机物有很大一部分在此范围内。表 2 反映了滤后水中的各类有机物种类和含量。从表 2 可以看出,滤后水的污染仍然非常严重,有机物成分复杂。实验中共检测到 41 种有机物,其中脂肪烃,酯类,芳香烃类和酸、醇、酚所占的比例较多,分别占有机物总量的 27%, 18%, 18% 和

表 2 滤后水中有机物的分布情况

有机物种类	有机物个数/个	有机物峰面积/($\mu\text{V} \cdot \text{s}$)
脂肪烃	11	1914448
酯	7	126887721
醛酮	1	809388
芳香烃	7	8405181
酸、醇、酚	12	368190712
杂环烃	3	38948

29% ;此外,还含有少量的杂环烃和醛酮类,分别占有机物总量的2%和7%。

经单独臭氧氧化和硅酸锌催化臭氧氧化工艺分别处理后,滤后水中有机物种类和总峰面积都有所减少,两工艺对有机物去除的规律基本一致。经过单独臭氧氧化之后,滤后水中有机物的种数由41种减少至27种,有机物总峰面积的去除率为79.2% ;而经过硅酸锌催化臭氧氧化处理之后,滤后水中的有机物种数和总峰面积得到更大程度的降低,在考察的实验条件下硅酸锌催化臭氧氧化能够使滤后水中的有机物种数降低至21种,有机物总峰面积的去除率达到95.1%。由此说明,硅酸锌催化臭氧氧化处理确实提高了滤后水中有机污染物的去除程度。

3 结 论

a. 催化剂硅酸锌的存在能够加大臭氧在催化剂表面的界面浓度,从而增加液相中臭氧的质量浓度。在考察的相同实验条件下,单独臭氧氧化工艺对滤后水TOC的去除率为13%~15%,NOM的去除率为37%~43% ;而硅酸锌催化臭氧氧化工艺对滤后水的TOC去除率为31%~37%,NOM的去除率为59%~65%。

b. 硅酸锌催化臭氧氧化和单独臭氧氧化过程中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度均呈先升高后下降的趋势;与单独臭氧氧化相比,经过硅酸锌催化臭氧氧化处理后,滤后水中的大分子有机物所占比例明显降低,小分子有机物含量增高;GC-MS检测结果表明,催化臭氧氧化效果明显优于单独臭氧氧化,能使有机物种类减少为21种,同时对有机物的峰面积去除率达到95.1%。

参考文献:

[1] 叶少帆,王志伟,吴志超.微污染水源水处理技术进展和对策分析[J].水处理技术,2010,36(6):22-28. (YE Shaofan, WANG Zhiwei, WU Zhichao. New research and countermeasures of micro-polluted water resource treatment technology [J]. Technology of Water Treatment,2010,36(6):22-28. (in Chinese))

[2] ZHANG T, LI C, MA J, et al. Surface hydroxyl groups of synthetic $\alpha\text{-FeOOH}$ in promoting $\cdot\text{OH}$ generation from aqueous ozone: Property and activity relationship [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82: 131-137.

[3] SUI M H, SHENG L, LU K X, et al. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(1/2): 94-100.

[4] JUNG H, KIM J W, CHOI H, et al. Synthesis of nanosized

biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83: 208-213.

[5] BRADUA C, FRUNZAB L, MIHALCHEA N, et al. Removal of reactive black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 96(3/4): 548-556.

[6] JUNG H, CHOI H. Catalytic decomposition of ozone and para-Chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 66(3/4): 288-294.

[7] XU Z, CHEN Z, JOLL C, et al. Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water [J]. Catalysis Communications, 2009, 10(8): 1221-1225.

[8] 操家顺,姜磊娜,蔡健明,等.采用“臭氧-粉末活性炭-曝气生物滤池”组合工艺深度处理印染废水[J].水资源保护,2012,28(6):75-79. (CAO Jiashun, JIANG Leina, CAI Jianming, et al. Advanced treatment of dyeing wastewater by ozone-powdered activated carbon-biological aerated filter combined process [J]. Water Resource Protection, 2012, 28(6): 75-79. (in Chinese))

[9] LIU Y, SHEN M, CEN L, et al. Ozonation catalyzed by the amorphous zinc silicate for the degradation of p-chloronitrobenzene in drinking water [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1/2): 112-118.

[10] 刘玥,陈忠林,刘宇,等.硅酸锌催化臭氧氧化水中痕量对氯硝基苯[J].哈尔滨工程大学学报,2011,32(11):1474-1478. (LIU Yue, CHEN Zhonglin, LIU Yu, et al. Zinc silicate catalyzed ozonation for removing p-chloronitrobenzene (pCNB) from drinking water [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2011, 32(11): 1474-1478. (in Chinese))

[11] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Research, 1981, 15(4): 449-459.

[12] VAN DER, KOOIJ D, VISSERA, et al. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water [J]. JAWWA, 1982, 74(10): 540-545.

[13] BELTRAN F J. 水和废水的臭氧反应动力学 [M]. 周云端,译.北京:中国建筑工业出版社,2007:47.

[14] 梁涛,马军,王胜军,等. O_3/TiO_2 催化氧化工艺对饮用水中AOC的影响 [J]. 环境科学, 2007, 28: 9-15. (LIANG Tao, MA Jun, WANG Shengjun, et al. Impacts of AOC by O_3/TiO_2 catalytic oxidation in drinking water [J]. Environmental Science, 2007, 28: 9-15. (in Chinese))

(收稿日期:2014-11-10 编辑:徐娟)