

腐植酸臭氧氧化和过氧化氢催化氧化处理特性比较^{*}

金鹏康 王晓昌 白帆

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055)

摘 要 以 TOC 和 UV_{254} 为指标, 比较了不同条件下腐植酸的臭氧氧化和过氧化氢催化氧化效果, 运用 HPLC 和热裂解-GC-MS 分析考察了氧化前后有机物分子量分布和官能团构造的变化情况. 研究结果表明: 过氧化氢和臭氧单独作为氧化剂对水中 TOC 基本上没有去除作用, 但均能导致水中 UV_{254} 浓度的降低; 在几种催化剂的作用下, 过氧化氢对 TOC 和 UV_{254} 的去除效果明显提高, 其中以 O_3 作为催化剂的效果最好, Fe^{2+} 次之, 而 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 的催化效果较差; 过氧化氢催化氧化和臭氧氧化均导致有机物分子量分布向小分子的方向转移, 氧化后水中以羧酸、醇、胺、酯、醚、烷烃为代表的含氧基团和饱和构造基团明显增多; 过氧化氢催化氧化和臭氧氧化均有助于改善混凝处理和活性炭吸附处理的效果.

关键词 腐植酸, 臭氧, 过氧化氢, 催化氧化.

预氧化处理技术目前在许多国家和地区是用于去除水中异臭味和水中有机污染物, 控制消毒副产物 (DBPs) 的重要方法. 天然水体中消毒副产物的前驱物质主要是一些具有丰富官能团的大分子腐殖质, 这些官能团不仅影响着消毒副产物的形成, 而且在水处理过程中也影响腐殖质的去除^[1, 2]. 因此, 氧化剂如何与腐殖质作用并影响其官能团结构成为饮用水处理所关注的问题之一.

本文运用热裂解-GC-MS 方法, 研究了臭氧和过氧化氢对腐植酸结构的影响, 评价了预氧化处理直接去除水中有机物的效果以及对混凝常规处理工艺和活性炭吸附深度处理工艺的影响.

1 实验部分

1.1 实验方法

将底泥通过 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液溶解 24h, 取上清液置于 HCl 溶液 (调节 pH 值 < 1) 中沉淀, 所得沉淀物即为腐植酸^[3]. 将提取的腐植酸溶入去离子水中, 配成所需浓度的水样. 水样经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤去除悬浮性成分, 以保证所研究的对象为溶解性有机物 (DOC).

对水样分别进行臭氧氧化和过氧化氢催化氧化实验 (反应温度控制在 $20\pm1^\circ\text{C}$), 取样测定总有机碳 (TOC) (日本岛津公司, TOC-5000A 总有机碳分析仪) 和紫外消光度 (UV_{254}) (日本岛津公司, UV1680 型分光光度计).

分子量采用高效液相色谱法 (HPLC) 分析, 色谱分离柱为日立 W 520 柱 ($15\text{mm}\times350\text{mm}$), 分子量界限约为 6000Da , 柱子空隙体积约为 12mL . 试样用 $0.45\mu\text{m}$ Cellulose Nitrate 滤膜过滤, 注入体积为 $20\mu\text{L}$. 流动相为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 和 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4$, 流量为 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[4].

采用美国 Finnigan 公司 Trace2000 型气相色谱质谱联用仪进行腐植酸的热裂解-GC-MS 分析. 热裂解温度为 900°C , 裂解时间 20ms . 采用电子轰击源 (EI) 的四极杆质谱检测, 色谱柱为 SUPELCO 公司 PTETM-5 毛细管柱 ($30\text{m}\times0.25\text{mm}\times0.25\mu\text{m}$). 采用无分流进样, 载气 (氢气) 流量为 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样口温度为 280°C , 柱温升温程序为: 起始温度 40°C , 以 $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度上升至 200°C 并保持 2min , 最后以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度上升至 280°C 并保持 5min .

1.2 混凝和活性炭吸附实验

混凝采用杯罐实验, 以硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot18\text{H}_2\text{O}$) 作为混凝剂, pH 值为 5.0. 水样体积为 1000mL . 采用上海实验仪器厂产 DC-506 型智能六联搅拌机, 混凝条件为: 快速搅拌 ($200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)

2004 年 12 月 13 日收稿.

^{*} 国家高技术研究发展计划项目 (863), 编号: 2002AA601140.

1m in 慢速搅拌 (20r•min⁻¹) 30min 静沉 60min后取样测定相关水质指标.

活性炭吸附柱高 1m, 柱径 0.1m, 活性炭装填高度 0.5m, 在不同滤速下进行吸附过滤实验.

2 结果与讨论

2.1 腐植酸的去除

图 1为臭氧和过氧化氢单独氧化, 以及过氧化氢在以 Mn^{2+} (2.8mg•L⁻¹), Cu^{2+} (3.2mg•L⁻¹), Fe^{2+} (2.8mg•L⁻¹), O_3 (0.5mg•L⁻¹) 为催化剂时对水中总有机碳 (TOC) 和紫外消光度 (UV_{254}) 的去除情况. 从图 1可以看出, 臭氧对 UV_{254} 的去除效果明显, 去除率达 70% 左右, 而过氧化氢单独氧化对 UV_{254} 的去除率为 45%—50%. 在几种催化剂的作用下, 过氧化氢对 UV_{254} 的去除效果明显改善, 其中臭氧催化 (臭氧投量 0.5 mg•L⁻¹) 的效果最好, 去除率为 82%, 其次为 Fe^{2+} , Cu^{2+} 和 Mn^{2+} , 去除率分别为 80.5%, 75%, 68.7%. 从 TOC 的去除情况来看, 臭氧和过氧化氢单独氧化均无明显效果, 而过氧化氢在几种催化剂的作用下能明显提高 TOC 的去除率. 由于 TOC 代表水中有机物的总量, 而 UV_{254} 反映的是水中芳香族或具有不饱和构造有机物的多寡^[5-6], 所以上述结果表明, 臭氧和过氧化氢单独氧化均难以将腐植酸这样的有机物彻底氧化, 而主要是在一定程度上改变了有机物的构造. 在各种催化剂的作用下, 过氧化氢催化氧化一方面起到改变有机物构造的作用, 另一方面起到了直接去除有机物的功效.

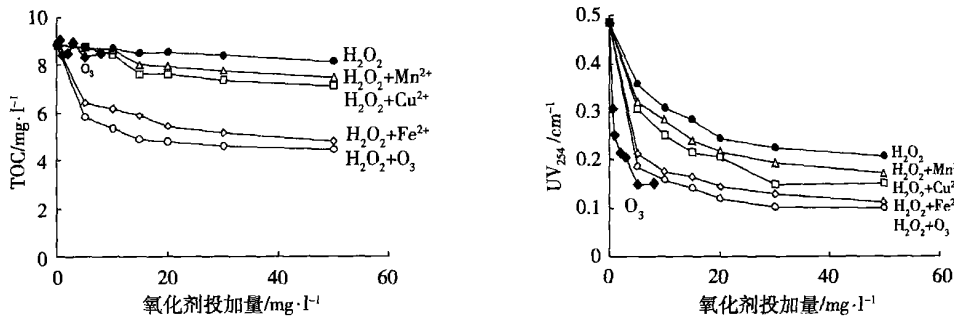


图 1 臭氧氧化和过氧化氢催化氧化对腐植酸的去除

Fig. 1 Effect of ozonation and hydrogen peroxide oxidation on the removal of humic acids

2.2 臭氧氧化和过氧化氢催化氧化对水中有机物结构的影响

图 2为臭氧和过氧化氢在几种催化剂作用下, 氧化前后水样的 HPLC 分析结果. 从图 2可以看出, 腐植酸原水的表观分子量主要集中在 1000—6000 Dalton 的范围内. 经臭氧或过氧化氢催化氧化后, 大分子有机物的含量明显相对减少, 而分子量小的有机物含量相对增加, 尤其臭氧氧化和以 Fe^{2+} 和 O_3 作为催化剂时的过氧化氢催化氧化后分子量大于 3000 Dalton 的物质基本消失, 而分子量小于 1000 Dalton 的物质明显增多.

选择臭氧氧化和以臭氧作为催化剂的过氧化氢催化氧化两种条件, 通过热裂解-GCMS分析考察了氧化前后水中有机物结构的变化情况. 结果如图 3所示, 原水中 GCMS谱图中峰数最多, 且以苯环为主结构的峰最多, 其成分主要是以苯环结构为主的芳香类有机物, 苯环上的主要官能团包括酮、酯、羧酸、醛、酚等, 经臭氧氧化和过氧化氢催化氧化后, 水中有机物以羧酸、醇、胺、酯、醚、酰、烷烃类有机物为主, 说明经过臭氧氧化和过氧化氢催化氧化水中有机物的结构发生了较大变化, 一些复杂的芳香族有机物被氧化分解为简单的含氧链状类有机物, 使有机物发生开环和断链. 在以臭氧为催化剂的过氧化氢催化氧化的条件下, 氧化产物中羧酸类更多, 说明过氧化氢催化氧化对有机物的氧化更为彻底.

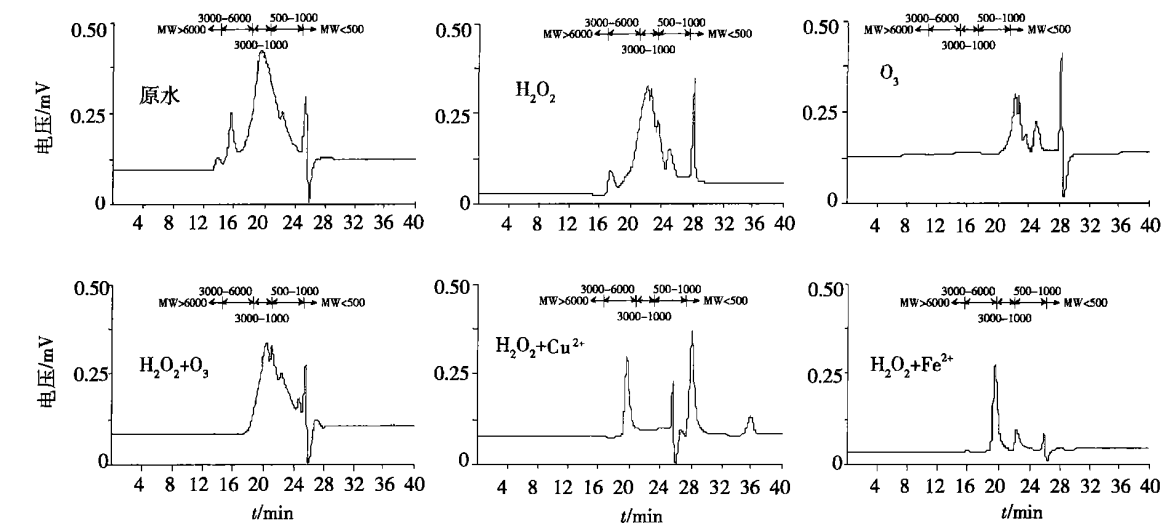


图 2 臭氧氧化以及过氧化氢催化氧化对水中有机物分子量分布的影响

Fig 2 Effect of ozonation and hydrogen peroxide oxidation on the molecular weight distribution

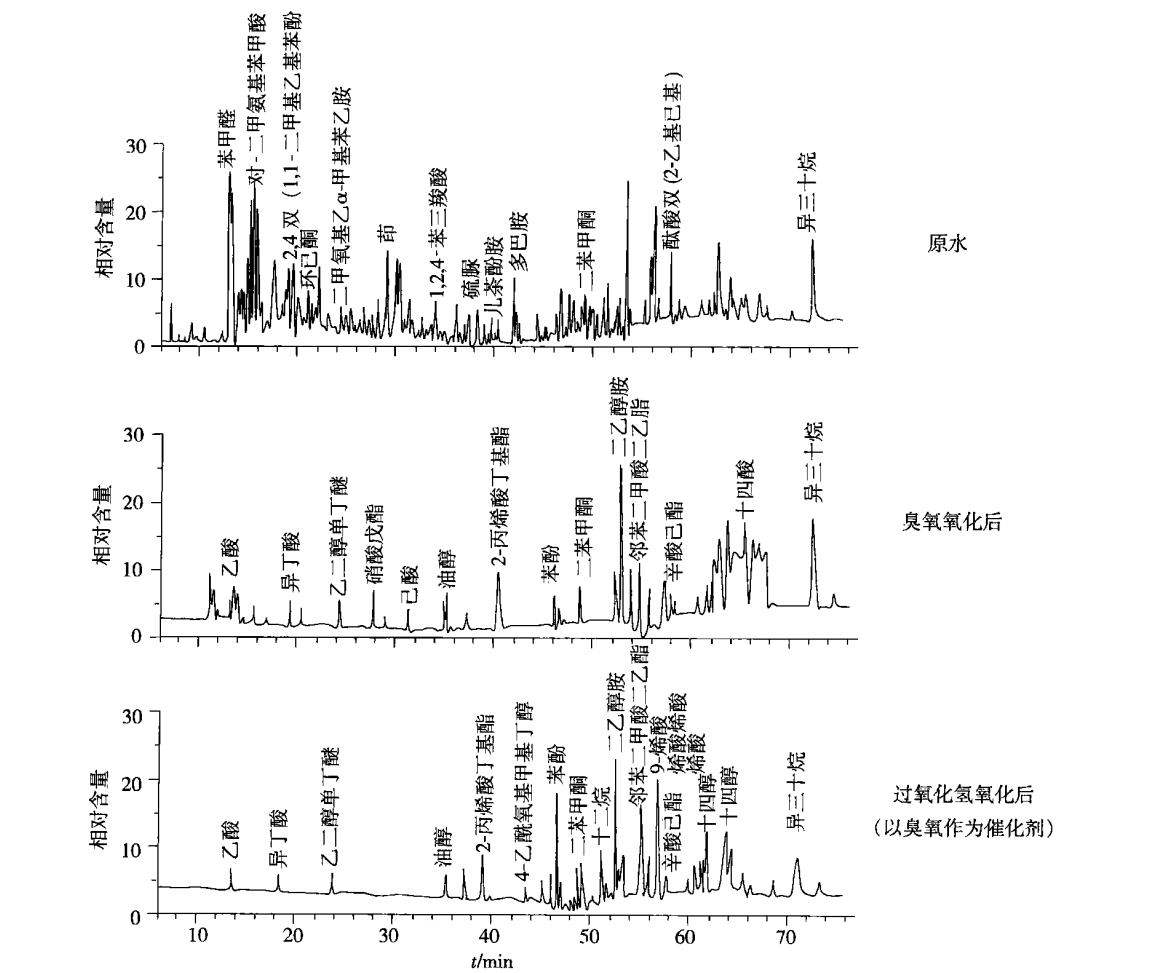


图 3 过氧化氢的催化氧化与臭氧氧化热裂解-GC-MS 分析结果

Fig 3 Pyrolysis-GC-MS analysis results

2.3 预氧化处理对混凝和活性炭吸附效果的影响

将各种条件下预氧化后的水样分别进行混凝和活性炭吸附处理，图 4 为处理过程中 TOC 和 UV₂₅₄ 去除率的比较。从图 4 可以看到，预氧化能在很大程度上改善混凝和活性炭处理对 TOC 和 UV₂₅₄ 的去除效果，尤其是对活性炭吸附效果的改善更为明显。比较几种预氧化方案的效果，可知臭氧单独氧化就能起到大幅度改善混凝和活性炭处理效果的作用，特别是对 TOC 去除的促进作用。过氧化氢单独氧化的作用不明显，但配用催化剂后，其对混凝和活性炭处理的促进作用得到改善，尤其是在以 O₃ 和 Fe²⁺ 作为催化剂的情况下，过氧化氢对活性炭处理的促进作用非常明显。

由图 2 和图 3 的结果可知，腐植酸经过预氧化处理后，一是大分子的有机物会转化成小分子有机物，二是具有不饱和构造的有机物（环状或多键构造）会转化为饱和构造的有机物（单键构造），从而导致羧基、羟基等脂肪族基团的增加。一般来说，含有羧基、羟基的脂肪类有机物易于与铝盐作用形成铝盐络合物^[7-8]，因此，预氧化有利于改善后续混凝效果的原因主要在于有机物分子结构的改变。对于活性炭吸附而言，分子量小，构造简单的有机物更容易得到吸附去除^[9]，这是预氧化有利于改善活性炭处理效果的主要原因。

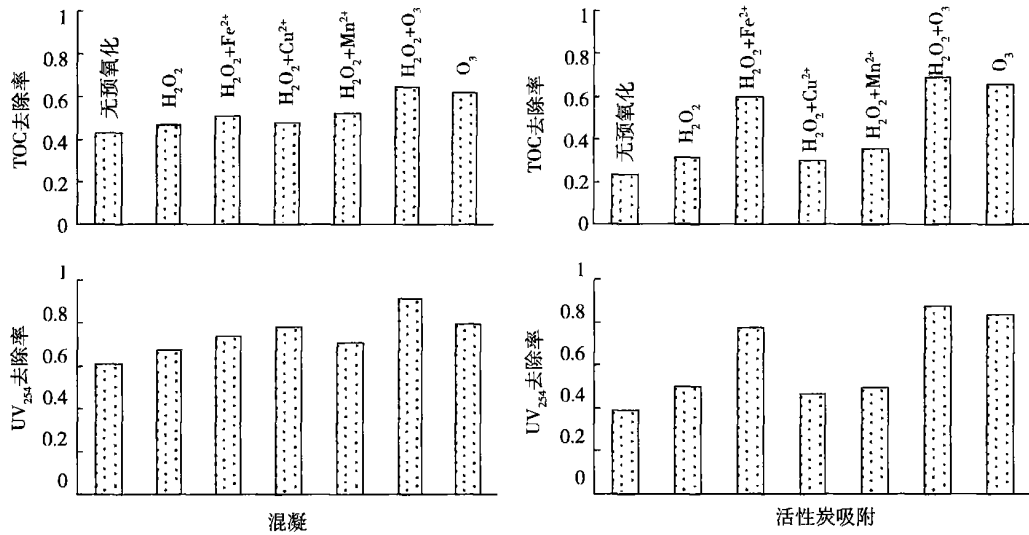


图 4 预氧化处理对混凝和活性炭吸附的影响
Fig 4 Effect of preoxidation on coagulation and GAC adsorption

3 结论

- (1) 过氧化氢和臭氧单独作为氧化剂对水中以 TOC 为代表的有机物总量基本上没有去除作用，但均能导致水中 UV₂₅₄ 浓度的降低，表明两种氧化剂的功能均在于改变有机物的构造特征，而臭氧单独作用的效果要优于过氧化氢。
- (2) 在几种催化剂的作用下，过氧化氢的氧化效果能得到很大改善，对 TOC 和 UV₂₅₄ 的去除效果都明显提高。其中 O₃（投量 0.5 mg·l⁻¹）作为催化剂的效果最好，Fe²⁺ 次之，而 Mn²⁺ 和 Cu²⁺ 的催化效果较差。与臭氧单独氧化相比，过氧化氢催化氧化的特点在于达到较好 UV₂₅₄ 去除的同时，对 TOC 也有明显的去除效果。
- (3) HPLC 分析表明，过氧化氢催化氧化和臭氧氧化均导致有机物分子量的分布向小分子方向转移，说明预氧化的一个重要作用是将水中大分子有机物转化为小分子有机物。热裂解-GC-MS 分析结果进一步表明，预氧化后水中以羧酸、醇、胺、酯、醚、烷烃为代表的含氧基团和饱和构造基团明显增多，且过氧化氢催化氧化对有机物的作用比臭氧氧化更强。
- (4) 过氧化氢催化氧化和臭氧氧化均有助于改善混凝处理和活性炭吸附处理的效果。

参 考 文 献

[1] Hildesheim M E, Cantor K P, Lynch C F et al, Drinking Water Source and Chlorination Byproducts Risk of Colon and Rectal Cancers *Epidemiology*, 1998, **9** (1) : 29—35

[2] Aiona H, LeChevallier M W and Dixon K L, DBP Occurrence Survey [J]. *J. AWWA*, 1997, **89** (6) : 60—68

[3] Amy G L, Collins M R, Kuo C J et al, Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultra Filtration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter [J]. *J. AWWA*, 1987, **79** (1) : 43—49

[4] Tambo N and Kan ei T Treatability Evaluation of General Organic Matter Matrix Conception and Its Application for a Regional Water and Waste Water System [J]. *Water Research*, 1978, **12** (11), 931—950

[5] 金鹏康, 王晓昌, 水中天然有机物的臭氧化处理特性. *环境化学*, 2002, **21** (3) : 259—263

[6] Griffini O, Iozzelli P, The Influence of H₂O₂ in Ozonation Treatment the Experience of the Water Supply Service of Florence [J]. *Ozone Sci Engng*, 1996, **18** (2) : 117—126

[7] Schnitzer M and Khan S U, Humic Substances in the Environment [M]. New York 1972

[8] Plankey B J and Patterson H H, Kinetics of Aluminum - Fulvic acid Complexation in Acidic Waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, **21** (6) : 595—601

[9] Camel V, Besson A, The Use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment [J]. *Water Research*, 1998, **32** (11) : 3208—3222

COMPARISON OF THE CHARACTERISTICS OF OZONATION
AND HYDROGEN PEROXIDE CATALYTIC OXIDATION
ON THE TREATMENT OF HUMIC ACIDS

JIN Peng-kang WANG Xiao-chang BAI Fan

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055)

ABSTRACT

This paper mainly studied the characteristics of ozonation and hydrogen peroxide (H₂O₂) catalytic oxidation on the treatment of humic acids. The effects of ozonation and hydrogen peroxide catalytic oxidation on the treatment of humic acids were evaluated by TOC and UV₂₅₄, and the structure and molecular weight before and after oxidation were analyzed by Pyrolysis-GC-MS and HPLC. The results showed that ozone (O₃) and H₂O₂ can be effective to remove UV₂₅₄ but less effective to remove TOC. The removal of UV₂₅₄ and TOC by H₂O₂ could be improved as some catalysts were applied. O₃ among the catalysts was the best, and Fe²⁺ was better, and then Mn²⁺ and Cu²⁺ were worse. Both the ozonation and hydrogen peroxide catalytic oxidation resulted in the fragmentation of the macromolecules to smaller ones, and the organic matters with functional groups of carboxyl, hydroxyl, ketone, ether, ester and some chain hydrocarbon were increased after oxidation. The result of this study also indicated that ozonation and hydrogen peroxide oxidation can improve the treatability of coagulation and activated adsorption.

Keywords humic acids, ozone, hydrogen peroxide, catalytic oxidation