不同有机物存在时臭氧消毒过程中主要副产物的研究

梁佳莉[1]，吴纯德[1,2]，胡彩霞[1]，黄友达[1,3]

（1.华南理工大学环境科学与工程学院，广东 广州 510006； 2.工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室，广东 广州 510006； 3.中国科学院广州地球化学研究所，广东 广州 510640）

摘 要：采用去离子水的模拟配水试验，研究了酒石酸、丙烯酸、苯胺等 3 种不同结构的有机物存在时臭氧消毒过程中甲醛的生成情况以及对溴酸盐生成的影响。结果表明，含双键结构的丙烯酸被臭氧氧化后产生的甲醛量最大，而饱和直链结构的酒石酸和含苯环结构的苯胺则几乎不产生甲醛；当有机物相对于 Br^- 浓度很高时，Br^- 的存在对这 3 种有机物的臭氧氧化没有明显的影响；水中丙烯酸和苯胺的存在对溴酸盐的产生有抑制作用，而酒石酸的存在对溴酸盐的产生却有促进的作用。

关键词：有机物；臭氧氧化；甲醛；溴酸盐

中图分类号：TU991.25 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-3770(2011)11-0100-004

臭氧作为一种强氧化剂应用于饮用水消毒已有百年的历史。随着氯消毒产生 THMs 等消毒副产物对人类健康的危害受到普遍的关注，臭氧独特的氧化特性和高效的消毒功能使其被更广泛地应用[1]。然而天然水体中存在多种来源于土壤或活生物和植物的碎屑，人类活动排放的有机污染物，以及沿海城市受咸潮等影响而浓度增加的溴离子，臭氧会与它们反应生成消毒副产物，其中最具代表性的有甲醛和溴酸盐。甲醛已经被证明是致癌和遗传毒性、变异原性物质，摄入生物体易产生肺癌等危害；国际癌研究部门（IARC）也将溴酸盐分类为致癌性 2B，即可能致癌物[2-3]。我国生活饮用水卫生标准（GB 5749—2006）中限定甲醛含量应小于 0.9 mg·L^{-1}，BrO_3^- 不得超过 10 μg·L^{-1} [4]。这些副产物在饮用水常规处理中难以去除，对饮用水的水质带来巨大的影响。因此，研究不同有机物在臭氧氧化过程中甲醛的生成情况及其对溴酸盐生成的影响，对于找出这些臭氧化副产物生成的原因，进而有效地控制这些臭氧化副产物的产生有十分重要的实际参考价值。

鲁金凤等[5]将混凝、过滤、再超滤后水中的天然有机物（NOM）分离并得到 6 种不同特性的 NOM，测定了臭氧氧化 NOM 各组分后小分子醛、酮及酮酸的生成情况。Wert 和 Neemann[6]通过建立硝化作用与生物过滤联用系统以同时去除臭氧消毒后生成的可生物降解有机物（BOD），包括可同化有机物（AOC）、甲醛和乙酸以及为控制溴酸盐而投加的氨。Garoma 和 Gurol[7]通过试验证明了叔丁醇、丁醛、丙酮、甲醛和甲酸是臭氧 / 紫外处理叔丁基甲酸盐过程中的主要中间产物，并得出了臭氧 / 紫外处理系统能够有效的降解叔丁基甲酸盐，且能够将其主要中间产物完全矿化的结论。

本文选择了酒石酸、丙烯酸、苯胺 3 种不同结构的有机物为代表，研究了臭氧单独氧化 3 种有机物时，甲醛的生成转化情况，以及溴离子存在条件下，不同有机物对溴酸盐生成的影响。试验均以去离子水模拟配水为研究对象。

1 试验部分

1.1 试验装置

试验主要装置为自制的 2 L 柱状玻璃反应器，如图 1 所示。臭氧由氧气源臭氧发生器发生，其最大产气量为 5 g·h^{-1}，臭氧水浓度通过改变通入反应器

收稿日期：2011-04-25

基金项目：国家水体污染控制与治理重大专项资助（2009ZX07423-003）

作者简介：梁佳莉（1986—），女，硕士研究生，研究方向为给水净化和水污染控制；E-mail：liangjiali_131@126.com

联系作者：吴纯德，副教授；E-mail：ppchdwu@scut.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的臭氧气体流量来调整。为使臭氧能迅速溶解,反应器底部进气口布有砂芯曝气头,并同时采用磁力搅拌器快速搅拌。反应器设有一个取样口,尾气通过质量分数 2%的 KI 溶液吸收后排向空气中。

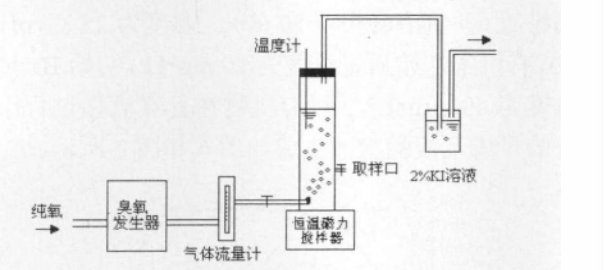

图 1 试验装置

Fig.1 Experimental setup

1.2 试验方法

半连续试验,即采用连续供应臭氧的方式,以恒定的臭氧流量(0.02 $m^3 \cdot h^{-1}$)向装有 1.5 L 模拟配水的反应器中连续通入臭氧,使反应溶液处于恒定的臭氧曝气条件下,直到取样结束。反应过程中定时取样,测定水中的臭氧浓度;并平行取样,立即滴加质量浓度为 7.5 $g \cdot L^{-1}$ 亚硝酸钠溶液萃灭剩余臭氧终止反应,测试样品中的甲醛、BrO_3^- 和 Br^- 等物质的质量浓度。试验中采用恒温磁力搅拌器将反应温度控制为(25±0.5)℃,用 NaOH 和 H_2SO_4 来调节 pH 至(6.5±0.2),并通过投加磷酸盐缓冲溶液控制。所用试验试剂均为优级纯试剂。

1.3 分析方法

水中臭氧浓度采用 UNICO-2000 型紫外分光光度计直接测定(波长为 258 nm,吸光系数为 2 950 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$);甲醛采用 4- 氨基 -3- 联氨 -5- 巯基 -1,2,4- 三氮杂茂(AHMT)分光光度法测定[8];酒石酸、丙烯酸、甲酸、乙二酸、BrO_3^- 和 Br^- 由 Dionex ICS-1000 型离子色谱进行测定:IonPac AS23 型分析柱(250 mm×4 mm)和 IonPac AG23 型保护柱(50 mm×4 mm),淋洗液为 0.8 $mmol \cdot L^{-1}$ $NaHCO_3$ 和 4.5 $mmol \cdot L^{-1}$ Na_2CO_3 组成的混合淋洗液,流速 1 $mL \cdot min^{-1}$,进样量为 200 μL,苯胺采用分光光度法测定[9]。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化初步试验

温度为 25 ℃,pH 为 6.5,以 0.02 $m^3 \cdot h^{-1}$ 流量向装有 1.5 L 去离子水的反应器连续通臭氧 4 min,此时水中的臭氧质量浓度为 4.26 $mg \cdot L^{-1}$。立即向反应器中加入一定量的丙烯酸储备液和磷酸盐缓冲溶液,使丙烯酸质量浓度为 4.0 $mg \cdot L^{-1}$,同时开始计时。反应过程中定时取样 2 份,一份测定水中的臭氧质量浓度;一份立刻滴加质量浓度为 7.5 $g \cdot L^{-1}$ 亚硝酸钠溶液萃灭剩余臭氧终止反应,测试样品中的甲醛。该反应过程中甲醛的生成及臭氧的衰减情况如图 2 所示。

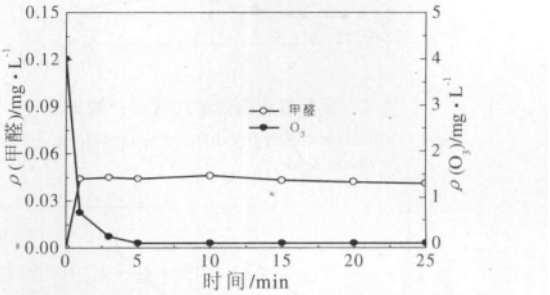

图 2 臭氧氧化丙烯酸过程中甲醛的生成及臭氧的衰减

Fig.2 Variation of formaldehyde and ozone degradation in water during ozonation of crylic acid

由图 2 可知,水中臭氧的质量浓度在 5 min 内迅速衰减到零,而甲醛的生成量一直保持在 1 个很低的水平,0.04 $mg \cdot L^{-1}$ 左右。为了使本试验所产生的消毒副产物及相关中间产物的变化趋势更加明显且能够被检测出来,故本试验将有机物的质量浓度提高,并采用 1.2 中提到的半连续试验进行试验研究。

2.2 不同结构有机物生成甲醛的情况

臭氧消毒过程中臭氧氧化有机物时产生甲醛,其产生甲醛的量与有机物的种类和量有很大关系。本研究选择了饱和直链结构的酒石酸、含双键结构的丙烯酸和含苯环结构的苯胺作为不同结构有机物的代表,温度为 25 ℃,pH 为 6.5,考察了有机物初始质量浓度为 20 $mg \cdot L^{-1}$,以 0.02 $m^3 \cdot h^{-1}$ 的流量连续通臭氧 21 min 的过程中,副产物甲醛及中间产物甲酸和乙二酸的生成情况,研究结果如图 3~图 5 所示。

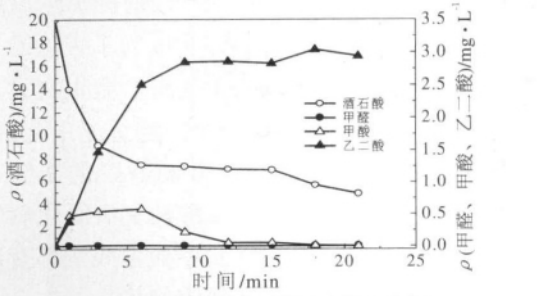

图 3 臭氧氧化酒石酸过程中产物的变化

Fig.3 Variation of intermediate products during ozonation of tartaric acid

从图 3~图 5 中可以看出,臭氧连续通入 6 min 内,各有机物的质量浓度迅速降低,酒石酸和丙烯酸的质量浓度分别降低至 7.42 $mg \cdot L^{-1}$ 和 8.33 $mg \cdot L^{-1}$,苯胺

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

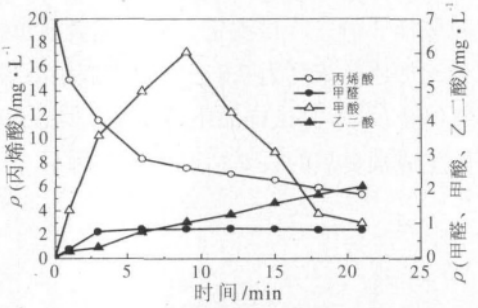

图 4 臭氧氧化丙烯酸过程中产物的变化

Fig.4 Variation of intermediate products during ozonation of crylic acid

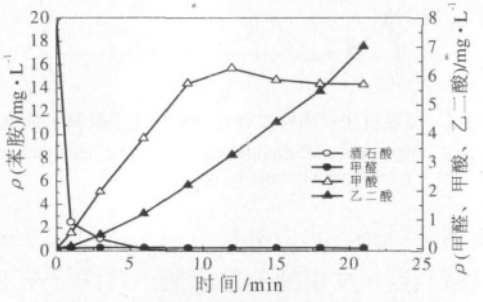

图 5 臭氧氧化苯胺过程中产物的变化

Fig.5 Variation of intermediate products during ozonation of aniline

的浓度甚至降低到低于检测限，而后继续通臭氧，酒石酸和丙烯酸的降解速度则趋于平缓。说明苯胺很容易被臭氧氧化，酒石酸和丙烯酸在较低浓度时不易被臭氧氧化。3 种有机物中，含双键结构的丙烯酸被臭氧氧化后，生成的甲醛量最大，达到了 0.84 mg·L^{-1}，酒石酸和苯胺被臭氧氧化后几乎不生成甲醛。

有研究表明[10-11]，小分子饱和有机化合物与臭氧分子的反应速率非常低，即使它们可以被 OH·氧化，但它们的被氧化速率也远远低于它们的生成速率。故从图 3～图 5 可以发现，3 种有机物在被臭氧氧化的过程中都有甲酸和乙二酸生成，且乙二酸或以稳定的速率生成，或反应一段时间后浓度保持稳定，并没有明显的下降趋势。所以为了去除乙二酸这类小分子饱和有机物以防止消毒后微生物又重新滋生，必须在臭氧消毒后加一个生物过滤工艺。而甲酸却是一个例外，它可以以 140 mol·s^{-1} 的 2 级速率常数与臭氧分子发生反应，甲酸被臭氧氧化后生成了 CO_2、O_2 和 OH^-[12]。结果表明，甲酸生成量都有逐渐升高后达到一个峰值然后下降的趋势。

2.3 有机物种类对溴酸盐生成的影响

当水中同时存在一定浓度的 Br^- 时，上述 3 种有机物被臭氧氧化后衰减的趋势变化不大，酒石酸和丙烯酸质量浓度在 6 min 时迅速降至 7.38 mg·L^{-1}和 8.13 mg·L^{-1}，之后以缓慢趋势下降，苯胺质量浓度则在 6 min 时基本降至低于检测限。且生成甲酸、乙二酸和甲醛这些中间产物的规律也与不添加 Br^- 时基本相同，说明 Br^- 的添加对有机物的臭氧氧化途径没有明显的影响，这可能是有机物相对于 Br^- 质量浓度很高的缘故（质量浓度相差 50 倍）。温度为 25 ℃，pH 为 6.5，有机物初始质量浓度为 20 mg·L^{-1}，初始 Br^- 质量浓度为 400 μg·L^{-1}，3 种有机物在臭氧氧化过程中甲醛的生成及溴酸盐的生成如图 6 和图 7 所示。

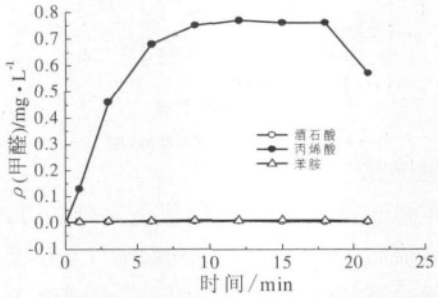

图 6 Br^- 存在时臭氧氧化有机物过程中甲醛的生成

Fig.6 Variation of formaldehyde during ozonation of organic matters with existing of Br^-

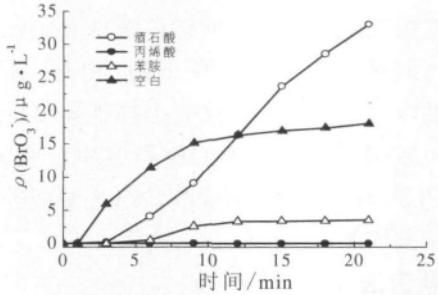

图 7 臭氧氧化有机物过程中溴酸盐的生成

Fig.7 Variation of BrO_3^- during ozonation with existing of organic matters

由图 7 可知，3 种有机物中苯胺和丙烯酸的存在对溴酸盐的生成是有抑制作用的，在 21 min 时，溴酸盐的生成量分别为 4 μg·L^{-1} 和 0 μg·L^{-1} 相对于空白试验（18 μg·L^{-1}）降低了 81%和 100%。而酒石酸的存在却对溴酸盐的生成在 12 min 以内是抑制作用，12 min 以后则变成了促进作用，在 21 min 时溴酸盐生成量为 33 μg·L^{-1}，相对于空白试验提高了 83%。

由于在臭氧氧化过程中，溴酸盐的生成途径有 2 种：一是臭氧分子直接氧化 Br^- 生成；一是 HO·氧化生成。通常情况下，溴酸盐是在 2 种途径的共同作用下生成的。Br^- 首先被氧化为 HOBr/OBr^-，这个过程主要是以臭氧氧化为主。而 HOBr 和 OBr^- 处于反应平衡状态，pKa（HOBr）=8.8～9[13]。在饮用水典型的处理条件下，pH＝6.5～8，所以 HOBr/OBr^- 常以 HOBr 的形式存在。又有研究表明[14]，O_3 只能氧化 OBr^-，而 OH·能以相同的速率常数氧化 HOBr 和

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

OBr^- 成 OBr·,进而生成溴酸盐。所以,HO·的存在对于臭氧氧化过程中 $HOBr/OBr^-$ 向 BrO_3^- 的转化十分重要。而有机物对臭氧的稳定性的影响也有两个途径:一个是直接与臭氧反应,主要是含双键有机物、芳香族有机物、胺类和硫化物参加这类反应;另一个是通过清除 OH·间接影响臭氧分子的稳定性,这种影响也是分 2 类的,一类是消耗了 OH·,即 OH·抑制剂,另一类则加速了臭氧的分解,生成了更多的 OH·,即 OH·促进剂[15]。由此可知,当水中存在 OH·抑制剂时,溴酸盐的生成则受到抑制,当水中存在 OH·促进剂时,则会促进溴酸盐的生成。在本试验中,酒石酸可能就是 1 种 OH·促进剂。另外,$HOBr/OBr^-$ 也可与有机物反应生成溴化有机物,从而降低 BrO_3^- 生成量。

3 结 论

去离子水模拟试验表明,含双键结构的丙烯酸被臭氧氧化后产生的甲醛最多,而饱和支链结构的酒石酸和含苯环结构的苯胺则几乎不产生甲醛。

当有机物相对于 Br^- 浓度很高时,Br^- 的存在对有机物的臭氧氧化没有明显的影响。

水中丙烯酸和苯胺的存在对溴酸盐的产生有抑制作用,而酒石酸的存在对溴酸盐的产生却有促进的作用。这可能与有机物改变了水中 HO·的浓度有关,也可能与 $HOBr/OBr^-$ 与有机物反应产生了溴化有机物有关。

参考文献:

[1] Chowdhury S, Champagne P, McLellan PJ. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: a chronological review[J].Science of the Total Environment, 2009, 407(14):4189-4206.

[2] 刘利兵,庞月红,钱和,等. 饮用水消毒副产物 - 溴酸盐产生机理及影响因素研究进展[J].南水北调与水利科技,2010,8(3):52-54.

[3] 刘海龙,王东升,王瑞军. 饮用水臭氧应用安全性研究[J].给水排水,2010,36(9):138-142.

[4] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].

[5] 鲁金凤,张涛,马军,等.滤后水中 NOM 经臭氧氧化产生的小分子醛、酮和酮酸[J].环境科学,2007,28(6):1268-1273.

[6] Wert EC, Neemann JJ, Rexing DJ, et al. Biofltration for removal of BOM and residual ammonia following control of bromate formation[J].Water Research,2008,42(1-2):372-378.

[7] Garoma T, Gurol MD, Thotakura L, et al. Degradation of tert-butyl formate and its intermediates by an ozone/UV process [J]. Chemosphere,2008,73(11):1708-1715.

[8] GBT 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S].

[9] FHZHJSZ0035 水质 - 苯胺类化合物的测定 - 乙二胺偶氮分光光度法[S].

[10] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water treatment: Ⅰ. non-dissociating organic compounds[J].Water Res.,1983,17:173-183.

[11] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water treatment: Ⅱ. dissociating organic compounds[J].Water Res.,1983,17:185-194.

[12] Von Gunten U, Hoigné J. Bromate formation during ozonation of bromide- containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions[J].Environ Sci Technol.,1994,28:1234-1242.

[13] Liu Q, Schurter L M, Muller C E, et al. Kinetics and mechanism of aqueous ozone reactions with bromide,sulfite,hydrogen sulfite, iodide, and nitrite ions[J].Inorg Chem.,2001,40:4436-4442.

[14] 申素芳. 水中痕量溴酸根的测定与催化氧化控制溴酸根的初步研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2006.

[15] Von Gunten U. Ozonation of drinking water:part Ⅰ. Oxidation kine- tics and product formation[J].Water Res.,2003,37:1443-1467.

RESEARCH ON THE FORMATION OF THE MAIN BY-PRODUCT DURING OZONATION WITH THE EXISTING OF DIFFERENT ORGANIC MATTERS

Liang Jiali[1], Wu Chunde[1,2], Hu Caixia[1], Huang Youda[1,3]

(1.School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2.The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China;
3.Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Simulation studies in deionized water were conducted to investigate the variances of the formation of formaldehyde during the process of ozonation with the existing of three kinds of organic matters with different function groups, tartaric acid, crylic acid and aniline. And the influences of the three kinds of organic matters made on the bromate formation during the ozonation process were analyzed. The experimental results indicated that, crylic acid with double bond structure produced the most formaldehyde after the oxidation by ozone, while tartaric acid with saturated straight-chain and aniline with aromatic ring produced no formaldehyde. When the concentration of the organic matters was far more than Br^-, the existing of Br^- had no influence on the oxidation of the organic matters by ozone. The existing of crylic acid and aniline inhibited the formation of bromate, while the existing of tartaric acid enhanced its formation.

Keywords: organic matters; ozonation; formaldehyde; bromate

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net