

共存 Fe^{3+} 对水中腐殖酸/牛血清蛋白臭氧氧化过程的影响

吴冰滢¹, 张文皓², 张智琦¹, 曾边浩¹, 李 兵¹, 高华生^{1*}

(1. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江富莱迪环境设备有限责任公司, 浙江 宁波 315031)

摘要: 为探索管道腐蚀产物对供水系统典型有机污染物臭氧氧化过程的影响, 采用模拟含金属离子 Fe^{3+} 与腐殖酸/牛血清蛋白的试验水, 进行均相催化臭氧氧化试验. 结果表明, 臭氧氧化腐殖酸的效率大于牛血清蛋白, 持续氧化 60 min, 两者去除率分别达 61.9% 与 13.8%; Fe^{3+} 的存在对臭氧氧化腐殖酸和牛血清蛋白表现出了不同影响, 前者去除率随 Fe^{3+} 投加量的增大而降低, 最大由 57.6% 降至 46.0%, 后者去除率随 Fe^{3+} 投加量的增大而升高, 最高由 12.4% 升至 40.0%. Fe^{3+} 共存条件下, 两种污染物溶液的 Zeta 电位绝对值及其颗粒平均粒径均在臭氧氧化后降低; 腐殖酸与 Fe^{3+} 间存在明显的凝聚作用, 其颗粒平均粒径在 Fe^{3+} 投加后明显增大, 而牛血清蛋白与 Fe^{3+} 间无明显凝聚, 其颗粒平均粒径变化不大. 对臭氧氧化有机污染物的机理展开讨论, 表明腐殖酸与 Fe^{3+} 间的凝聚作用会抵消臭氧氧化过程中 Fe^{3+} 的催化作用. 由此推论, 管道腐蚀产生的金属离子 Fe^{3+} 对终端管网二次污染控制具有一定的积极作用, 包括通过催化臭氧氧化作用以强化蛋白质污染物的降解, 通过凝聚作用在过滤过程中协同去除腐殖质污染物.

关键词: 二次污染物; 腐殖酸; 牛血清蛋白; Fe^{3+} ; 催化臭氧氧化

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 06-0092-06

随着我国经济社会的快速发展和人们对生活品质需求的不断提高, 饮用水入户水质已经不足以完全满足用户的用水需求^[1]. 正常情况下, 经自来水厂处理后的饮用水能够达到甚至优于国家的水质标准, 而出厂的高品质饮用水在输配过程中仍可能存在被二次污染的风险^[2-4]. 天然有机物 (Natural Organic Matter, NOM) 是典型的供水二次污染物, 一般可分为腐殖质和非腐殖质两类, 前者包括腐殖酸 (Humic Acid, HA) 和富里酸 (Fulvic Acid, FA) 等有机物, 后者则包括蛋白质和氨基酸等有机物^[5]. 我国新版《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 的颁布实施, 意味着饮用水水质要求做到用户龙头水达标. 因此, 有关单位应该加大研发力度, 探寻绿色安全的饮用水末端净化技术.

臭氧高级氧化技术能有效氧化水体中的有机微污染物, 且其氧化过程几乎不产生副产物, 被广泛应用于饮用水深度处理中^[6]. 姬广雪等^[7]对基于

臭氧的高级氧化技术去除饮用水源腐殖质类 NOM 的研究作了综述, 指出了存在的问题及未来发展的方向. 与此同时, 为解决臭氧对有机物的选择性氧化及低利用率等问题, 催化臭氧氧化技术应运而生并不断发展^[8]. Beltrán 等^[9]研究了铁型催化剂分别以均相和非均相形式对臭氧氧化水中草酸的催化效果及其反应机理, 发现在均相催化中, 臭氧与草酸的反应动力学为一级, 而在非均相催化中, 其反应动力学级数取决于臭氧进气浓度. Malvestiti 等^[10]的研究表明金属离子的添加可在臭氧氧化微污染物时实现同步消毒, 抑制细菌再活化, 从而减少臭氧消耗. 杨艳丽等^[11]研究发现 Mn^{2+} 通过催化溶解在水中的臭氧产生氧化性更强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 使 HA 的去除率从 58.0% 提高至 82.3%, 且 Mn^{2+} 的最佳投加量为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Wang 等^[12]综述指出包括 Fe^{3+} 在内的多种金属离子在水处理领域的均相催化机理主要有两种, 一是促进臭氧分解

收稿日期: 2022-05-10.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journaljg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波大学 One health 交叉学科研究项目; 宁波大学大学生科研创新计划项目 (2021SRIP1419).

第一作者: 吴冰滢 (1997-), 女, 浙江宁波人, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 环境污染控制技术. E-mail: wbyingxiannv@163.com

*通信作者: 高华生 (1965-), 男, 安徽安庆人, 教授, 主要研究方向: 环境污染控制技术. E-mail: gaohuasheng@nbu.edu.cn

生成 $\cdot\text{OH}$, 氧化各种有机物; 二是与有机分子结合形成络合物, 然后被臭氧和其他氧化物氧化。但目前学者们对 Fe^{3+} 催化臭氧氧化机理的研究未考虑 Fe^{3+} 对污染物自身产生的影响, 从而导致其催化相态可能由均相转向非均相。鉴于此, 在臭氧氧化过程中, Fe^{3+} 与污染物间相互作用的研究是非常有必要的。

本文以管道腐蚀产物 Fe^{3+} 与供水典型腐殖质类和蛋白质类二次污染物为研究对象, 从污染物的荷电和聚集特性及其与 Fe^{3+} 间的作用出发, 探究 Fe^{3+} 在臭氧氧化污染物过程中产生的影响, 以期通过臭氧高级氧化技术对饮用水进行管网末端治理, 减轻二次污染对入户水质的影响, 保障二次供水水质。

1 材料与方法

1.1 试验材料

腐殖质类污染物储备液: 称取 1.0 g 腐殖酸(上海源叶生物)固体粉末溶解于 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 连续搅拌 24 h 后用 HCl 调节溶液 pH 值至 7.0 ± 0.5 , 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤并定容至 1000 mL, 最终得到浓度为 $40.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 储备液, 置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

蛋白质类污染物储备液: 称取 50.0 mg 牛血清蛋白(Bovine Serum Albumin, BSA, 上海捷瑞生物)固体粉末溶解于 $\text{pH}=7.0$ 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲溶液中, 连续搅拌 12 h 至充分溶解并定容至 1000 mL, 即得到浓度为 $50.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BSA 储备液, 置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

Fe^{3+} 储备液: 称取 $482.7\text{ mg FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (上海阿拉丁)固体粉末充分溶解于去离子水中, 并定容至 1000 mL, 即得到浓度为 $100.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 储备液, 置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

试验用水: 将上述 HA 和 BSA 储备液分别用去离子水稀释至所需浓度, 然后投加不同浓度的 Fe^{3+} , 配制得到试验用水。

1.2 试验方法

由于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 中对 COD_{Mn} 和 Fe^{3+} 浓度的限值分别为 $3.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 故分别选择 $5.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液和 BSA 溶液及 $0.10\sim 1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 投加量范围

来模拟一定程度二次污染的市政自来水, 并在反应温度为 $(30\pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 水样 pH 值为 7.0 ± 0.5 的条件下进行臭氧氧化试验, 臭氧投加量通过调节臭氧发生器的放电功率来控制。

臭氧氧化 HA 的试验为每隔 10 min 取一次样, 氧化 BSA 的试验分别在溶液通入臭氧后的第 5、10、20、30、45 和 60 min 取一次样(其中在探究 Fe^{3+} 投加量影响试验中增设第 90 min 的取样时间)。

臭氧氧化试验装置如图 1 所示, 臭氧由 ZCO-10 型臭氧发生器(广东中辰)产生, 内置制氧单元, 产生的臭氧通过曝气头以分散小气泡形式进入装有 1000 mL 水样的恒温水浴反应器中进行反应, 过剩的臭氧通入碘化钾溶液尾气吸收, 最后经排气管排到室外。

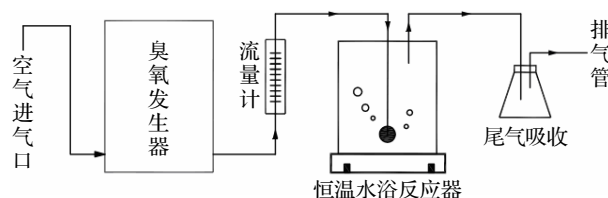


图1 臭氧氧化试验装置示意

1.3 分析方法

用紫外可见分光光度计(北京普析)测定 UV_{254} 表示 HA 浓度($R^2=0.999$, $y=0.0286x+0.0004$), 测定 UV_{595} (考马斯亮蓝染色法)表示 BSA 浓度($R^2=0.999$, $y=0.0354x+0.0414$); 用 Zeta 电位纳米粒度仪(英国马尔文)测定溶液 Zeta 电位和颗粒平均粒径; 用碘量法(CJ/T 322-2010)测定气相臭氧浓度。

2 试验结果

2.1 Fe^{3+} 共存条件下有机污染物的臭氧氧化

2.1.1 臭氧投加量对有机污染物氧化效果的影响

不同臭氧投加量下, 溶液中 HA 和 BSA 的去除效果如图 2 所示。在整个反应过程中 HA 去除率随臭氧投加量的增大明显提升, 而 BSA 去除率的提升并不明显。持续氧化 60 min 后, 投加 1.92、3.12 和 $6.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧的溶液中 HA 与 BSA 的去除率分别为 45.3%、53.2%、61.9% 与 9.8%、12.0%、13.8%。值得注意的是, 臭氧对 BSA 的氧化效率远低于 HA, 这可能是因为蛋白质分子中的肽键难以被氧化, 导致只有小部分 BSA 分子能被臭氧氧化去除。综

合考虑提高氧化效率和降低净化工艺成本以便于实际应用, 后续试验中选择 $3.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧投加量.

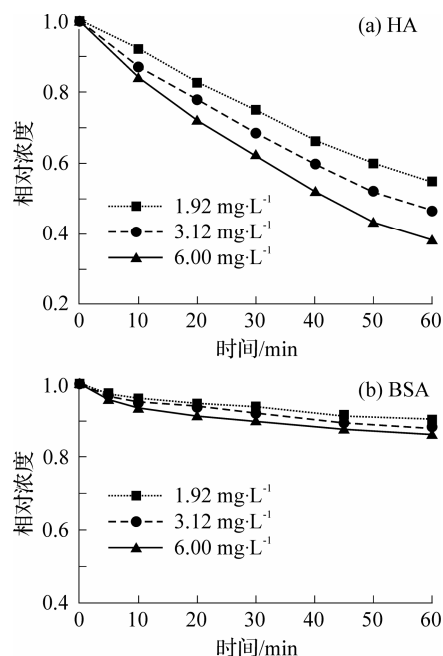


图2 臭氧投加量对污染物氧化效果的影响

2.1.2 Fe^{3+} 投加量对有机污染物氧化效果的影响

不同 Fe^{3+} 投加量下, 臭氧氧化 HA 和 BSA 的结果如图 3 所示.

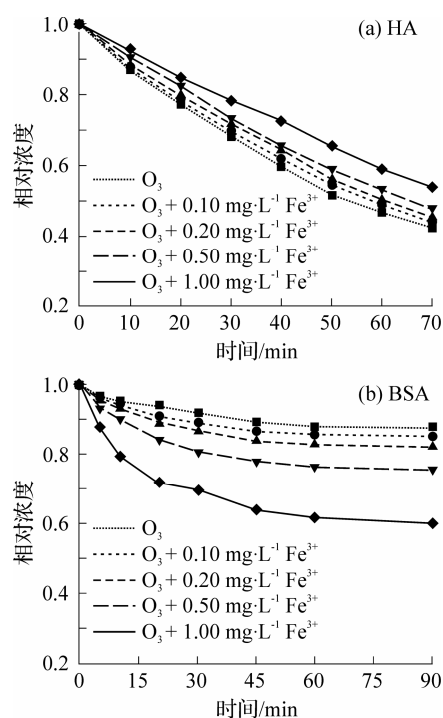


图3 Fe^{3+} 投加量对污染物氧化效果的影响

由图 3(a)可知, 随着反应的进行, HA 的去除率持续提升. 但令人意外的是, Fe^{3+} 催化臭氧氧化 HA 的现象并没有出现, 氧化过程中 HA 的去除率随 Fe^{3+} 投加量的增大反而降低. 投加 $0.10 \sim 1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 后, 经过 70 min 的氧化, HA 的去除率分别为 56.1%、54.7%、52.5% 和 46.0%, 均低于不投加 Fe^{3+} 情况下 57.6% 的去除率. 与 Fe^{3+} 投加量对臭氧氧化 HA 的影响结果不同, 从图 3(b)中可以发现, 氧化过程中 BSA 的去除率随 Fe^{3+} 投加量的增大而升高. 在不投加 Fe^{3+} 的情况下, BSA 的氧化速率相对缓慢, 90 min 的氧化时间仅去除了 12.4% 的 BSA; 而在投加 $0.10 \sim 1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 后, 经过 90 min 的氧化, BSA 的去除率分别可达 14.7%、17.8%、24.4% 和 40.0%, 其去除率较单独臭氧氧化有明显提升.

2.2 Fe^{3+} 对有机污染物聚集特性的影响

从上述试验结果中可以看出, 臭氧对 HA 和 BSA 的氧化效率大不相同, 且 Fe^{3+} 对两种污染物的氧化也存在不同影响. 由于 Fe^{3+} 是自来水中常见的管道腐蚀产物金属离子之一, 故本节试验对 HA 和 BSA 的特性及 Fe^{3+} 对其聚集特性产生的影响展开进一步研究.

2.2.1 有机污染物的荷电与聚集特性

不同浓度污染物体系的 Zeta 电位如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 在 $1.00 \sim 5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内, HA 溶液的 Zeta 电位由 -10.6 mV 降至 -29.2 mV , 体系稳定性有所提升; BSA 溶液的 Zeta 电位由 -16.7 mV 升至 -14.4 mV , 体系稳定性有所降低. 整体来看, 不同浓度下, HA 溶液的 Zeta 电位变化幅度较大, 而 BSA 溶液的 Zeta 电位则较为稳定, 变化幅度较小.

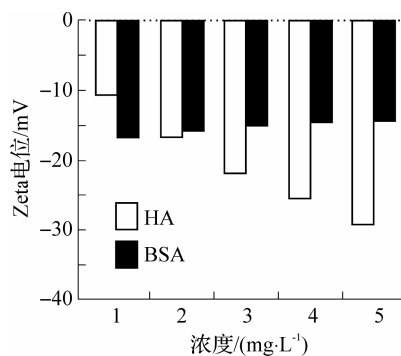


图4 污染物浓度对溶液 Zeta 电位的影响

不同浓度污染物体系的颗粒平均粒径如图 5 所示. HA 溶液的颗粒平均粒径随其浓度的增大而减小; BSA 溶液的颗粒平均粒径随其浓度的增大而增大. 究其原因, 可能是由于溶液的 Zeta 电位绝对值越大, 分子间的斥力越大, 分子间的氢键作用减弱, 使 HA 的自凝聚程度降低, 导致其颗粒平均粒径减小^[13].

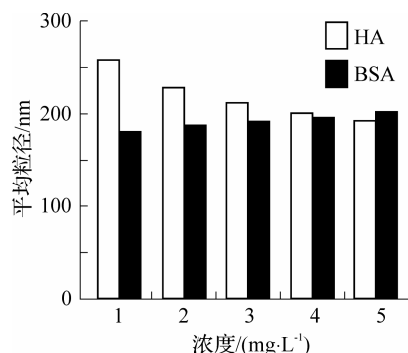


图5 污染物浓度对颗粒平均粒径的影响

2.2.2 Fe^{3+} 投加量对臭氧氧化前后污染物体系 Zeta 电位的影响

不同 Fe^{3+} 投加量下, 臭氧氧化前后两种污染物溶液的 Zeta 电位如图 6 所示, 其中两种溶液的初始浓度均为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

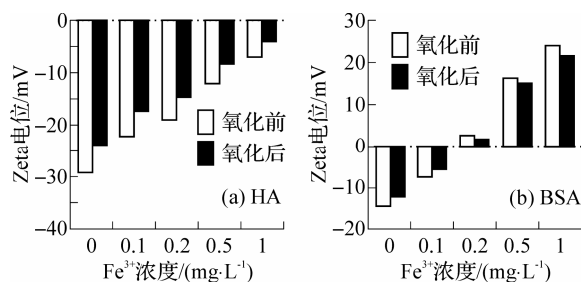


图6 Fe^{3+} 投加量对臭氧氧化前后污染物体系 Zeta 电位的影响

从图 6 可以看出, HA 溶液和 BSA 溶液的初始 Zeta 电位分别为 -29.2 mV 和 -14.4 mV , 这表明两种污染物溶液均表现出了不稳定性. 随着 Fe^{3+} 投加量的增加, 两种污染物溶液的 Zeta 电位均随之升高, 这表明投加 Fe^{3+} 能够进一步破坏其稳定性. 不难发现, HA 溶液的 Zeta 电位在 Fe^{3+} 投加量为 $0.10 \sim 1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内未发生电位逆转; 而 Fe^{3+} 投加量在 $0.10 \sim 0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, BSA 溶液能够达到 Zeta 电位零点并发生电位逆转. 此外, 臭氧氧化还能减小两种污染物溶液的 Zeta 电位绝对值, 使其

体系趋向于不稳定, 这可能是因为污染物表面的净电荷有所减少.

Fe^{3+} 作为一种常见的混凝剂, 在过程中能与带负电的污染物颗粒吸附电中和, 使颗粒表面的负电荷数量降低, 导致其 Zeta 电位逐渐升高. 在达到 Zeta 电位零点前, 颗粒与 Fe^{3+} 发生吸附电中和, 溶液的 Zeta 电位绝对值随 Fe^{3+} 投加量的增大而减小, 其稳定性不断遭到破坏; 在达到 Zeta 电位零点并发生电位逆转后, 溶液的 Zeta 电位绝对值随 Fe^{3+} 投加量的增大而增大, 颗粒表面正电荷过多, 凝聚的胶体颗粒会因静电斥力增大, 产生“胶体保护”作用而发生再稳现象^[14].

2.2.3 Fe^{3+} 投加量对臭氧氧化前后污染物体系粒度的影响

不同 Fe^{3+} 投加量下, 臭氧氧化前后两种污染物溶液的平均粒径如图 7 所示, 其中两种溶液的初始浓度均为 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

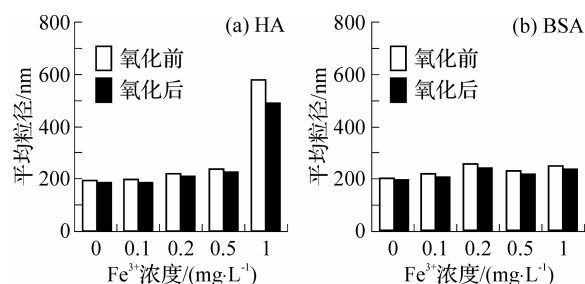


图7 Fe^{3+} 投加量对臭氧氧化前后污染物体系颗粒平均粒径的影响

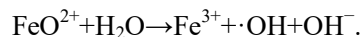
从图 7 中可以看出, 投加 Fe^{3+} 后, HA 溶液和 BSA 溶液的颗粒平均粒径较投加前的 193 nm 和 202 nm 都有不同程度的增大, 这说明该过程中 Fe^{3+} 会与污染物颗粒结合, 导致其平均粒径增大, 但 BSA 溶液的颗粒平均粒径在整个 Fe^{3+} 投加范围内均未明显增大, 而 HA 溶液的颗粒平均粒径在投加 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 后明显增大. 另外, 臭氧氧化可以在一定程度上减小两种污染物溶液的颗粒平均粒径.

3 讨论

3.1 Fe^{3+} 对臭氧氧化 BSA 的催化作用

臭氧可以直接氧化 BSA, 也可以通过产生 $\cdot\text{OH}$ 的方式进行间接氧化, 如图 8 所示. 推断 Fe^{3+} 作为催化剂能够明显提高臭氧氧化 BSA 效率的原因可

能是溶解在水中的臭氧除了小部分以分子态形式直接与 BSA 反应,更多的是在 Fe^{3+} 催化作用下产生 $\cdot\text{OH}$ 进行间接氧化, Fe^{3+} 的存在能使溶液中的臭氧分子发生反应^[15-16]:



如上式所示, Fe^{3+} 催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 和中间产物 FeO^{2+} , 随后具有强反应活性的氧化中间体 FeO^{2+} 还可继续引发 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

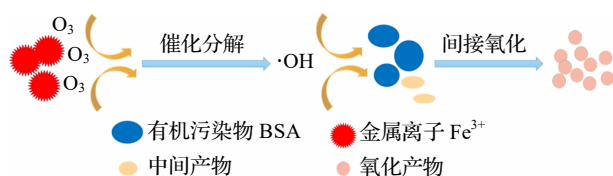


图8 Fe^{3+} 催化臭氧氧化BSA的机理示意图

3.2 Fe^{3+} 与HA间的凝聚作用

根据本研究的试验结果, Fe^{3+} 对臭氧氧化BSA有明显催化效果, 而对HA则未产生催化作用。推测 Fe^{3+} 对臭氧氧化HA未产生催化作用可能存在以下两方面原因: (1)投加 Fe^{3+} 后, 部分 Fe^{3+} 充当混凝剂的角色与HA颗粒结合, 而这些结合后的颗粒平均粒径增大, 比表面积减小使其更不容易被臭氧氧化^[17], 如图9所示; (2)HA溶液浓度随氧化时间的增加逐渐降低, 而HA溶液的Zeta电位由 -29.2 mV 升至 -10.6 mV , Zeta电位绝对值随其浓度的增大而减小, HA溶液稳定性大幅降低, 更易与 Fe^{3+} 混凝。以上两点负面作用与 Fe^{3+} 催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 的正向作用相互抵消, 导致HA的去除率不如 Fe^{3+} 投加前。

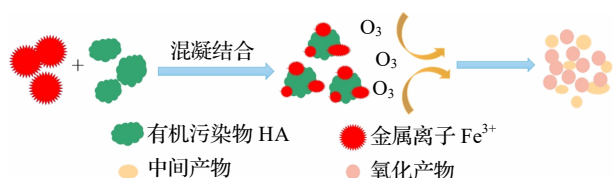


图9 Fe^{3+} 影响臭氧氧化HA的示意图

由于HA颗粒与 Fe^{3+} 结合后平均粒径增大, 故可考虑通过沉淀或过滤的方法将饮用水中的管道腐蚀产物 Fe^{3+} 与腐殖质类二次污染物协同去除。

4 结论

试验通过探究 Fe^{3+} 对水中腐殖酸/牛血清蛋白

两种典型有机污染物臭氧氧化过程的影响, 得到以下结论:

(1)腐殖酸的去除率随臭氧投加量增加的提升较牛血清蛋白明显。在持续氧化60 min后, 两者去除率最高分别达61.8%与13.8%, 臭氧氧化牛血清蛋白的效率远低于腐殖酸。臭氧氧化可降低两种污染物溶液的Zeta电位绝对值及其颗粒平均粒径。

(2) Fe^{3+} 的存在能催化臭氧氧化牛血清蛋白, 其去除率由17.6%最高可升至40.0%, 但对腐殖酸的臭氧氧化效果存在一定的不利影响, 这是由于腐殖酸本身的荷电和聚集特性, 以及其相较于牛血清蛋白与 Fe^{3+} 间更明显的混凝作用, 导致 Fe^{3+} 催化臭氧氧化腐殖酸的效果被抵消。

(3)在饮用水的末端治理中, 腐殖质类二次污染物因其与 Fe^{3+} 间的凝聚作用, 可通过增设过滤单元去除, 而蛋白质类二次污染物的去除可利用 Fe^{3+} 对臭氧氧化的催化作用得到强化。

参考文献:

- [1] 姚寰琰, 张文皓, 吴冰滢, 等. 社区龙头水质抽样调查与供水二次污染控制对策[J]. 宁波大学学报(理工版), 2020, 33(4):116-120.
- [2] 董秉直, 肖健, 华建良, 等. 高品质饮用水的思考以及苏州实践[J]. 给水排水, 2021, 57(8):19-27.
- [3] 金建峰. 二次供水管网污染与水质安全保障探讨[J]. 中国设备工程, 2020, 38(12):217-218.
- [4] Shu S H. The management of secondary water supply in China[C]//Proceedings of the International Conference on Education, Management, Commerce and Society. Paris: Atlantis Press, 2015:6-9.
- [5] 刘艳静. 原水有机物组分(腐殖酸、蛋白质)对混凝及出水余铝影响的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [6] 邵子兴, 杨文玲. 臭氧催化氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(12):2455-2458; 2462.
- [7] 姬广雪, 刘建广, 孙韶华, 等. 饮用水源腐殖酸高级氧化去除技术研究进展[J]. 水处理技术, 2020, 46(1):12-16.
- [8] 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.
- [9] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water[J]. Water Research, 2005, 39(15):3553-3564.

- [10] Malvestiti J A, Cruz-Alcalde A, López-Vinent N, et al. Catalytic ozonation by metal ions for municipal wastewater disinfection and simultaneous micropollutants removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259:118104.
- [11] 杨艳丽, 王有乐, 王玉双. Mn^{2+} 催化臭氧氧化去除腐殖酸的试验研究[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(6):1770-1771; 1774.
- [12] Wang J L, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704:135249.
- [13] 杨毅, 兰亚琼, 金鹏康, 等. 水环境中腐殖酸的荷电特性与聚集特性[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(4):1539-1542.
- [14] 梁聪, 邓慧萍, 苏宇, 等. 聚合硫酸铁、硫酸铝强化混凝去除腐殖酸[J]. *净水技术*, 2006, 25(2):27-31.
- [15] Wu C H, Kuo C Y, Chang C L. Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3):748-755.
- [16] 刘卫华, 季民, 张昕, 等. 催化臭氧氧化去除垃圾渗滤液中难降解有机物的研究[J]. *环境化学*, 2007, 26(1): 58-61.
- [17] 洪云, 张伟军, 左竞成, 等. 不同有机体系的混凝特征研究: 以硫酸铝为例[J]. *环境化学*, 2015, 34(2):352-357.

Effect of coexisting Fe^{3+} on catalytic ozonation of humic acid/bovine serum albumin in water supply systems

WU Bingying¹, ZHANG Wenhao², ZHANG Zhiqi¹, ZENG Bianhao¹, LI Bing¹, GAO Huasheng^{1*}

(1.School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Zhejiang Friendly Environmental Equipment Co., Ltd., Ningbo 315031, China)

Abstract: In order to explore the interference mechanism of pipeline corrossions on ozonation of typical organic pollutants in water supply systems, the homogeneous catalytic ozonation experiments between Fe^{3+} and pollutants were carried out with simulated water containing metal ion Fe^{3+} and humic acid (HA) or bovine serum albumin (BSA). The results show that the ozonation efficiency of HA was higher than that of BSA. After ozonation for 60 minutes, the removal rates of two pollutants were 61.9% and 13.8% respectively. The existence of Fe^{3+} had different effects on ozonation of HA and BSA. The removal rate of the former decreased from 57.6% to 46.0% with the increase of Fe^{3+} dosage, and that of the latter increased from 12.4% to 40.0%. The two pollutant solutions' Zeta potential in absolute value and average particle size decreased after ozonation with the coexistence of Fe^{3+} . The average particle size of HA solution increased significantly after the addition of Fe^{3+} , indicating obvious coagulation between HA and Fe^{3+} . But the coagulation between BSA and Fe^{3+} was not obvious because there was only little change on the average particle size of the solution. The mechanism of ozonation of organic pollutants was also discussed, which stressed that the coagulation between HA and Fe^{3+} would offset the catalytic effect by Fe^{3+} . It was inferred that the metal ion Fe^{3+} produced by pipeline corrosion could play some positive roles in secondary pollution control at the water supply network teminal, which involves enhanced degradation of protein pollutants in catalytic ozonation and synergistical removal of humic pollutants in coagulated form through filtration.

Key words: secondary pollutants; humic acid; bovine serum albumin; Fe^{3+} ; catalytic ozonation

(责任编辑 韩 超)