

# 溴离子和溴酸盐活性炭竞争吸附及溴酸盐生成影响

安东<sup>1,3</sup>, 宋佳秀<sup>2</sup>, 乐林生<sup>3</sup>, 王伟智<sup>3</sup>

(1. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 2. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200092; 3. 上海市自来水市北有限公司, 上海 200086)

**摘要:**采用 3 种活性炭对水体中溴离子和溴酸盐的吸附去除规律进行了考察. 结果表明, 单吸附条件下溴离子和溴酸盐的吸附去除效率分别达到 69% 和 88% 以上, 双吸附质条件时溴离子去除率减少到 10%, 溴酸盐去除率为 60% 以上; 有机物与溴酸盐之间存在竞争吸附关系, AC-400 的孔径分布条件更适合于有机物的吸附过程, 而不利于溴酸盐的吸附, 在低浓度平衡溶液条件下( $c_e < 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), AC-100 对有机物的吸附能力较高, 在溶液平衡浓度  $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < c_e < 211 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件时, AC-150 对有机物的吸附能力较强, 影响程度取决于活性炭比表面积和粒度分布等因素; 溴酸盐的去除效率同时受到水体中氨含量和 pH 的影响, 氨含量超过  $200 \text{ } \mu\text{g/L}$  以上溴酸盐减少量变化不显著, 较低 pH 值溴酸盐生成量较少.

**关键词:** 溴离子; 溴酸盐; 活性炭; 吸附

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0948-06

## Competitive Adsorption Between Bromine and Bromate on Activated Carbon and Impact on Bromate Formation

AN Dong<sup>1,3</sup>, SONG Jia-xiu<sup>2</sup>, LE Lin-sheng<sup>3</sup>, WANG Wei-zhi<sup>3</sup>

(1. Department of Environmental Sciences and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200092, China; 3. Shanghai Shibe Waterworks Co. Ltd., Shanghai 200086, China)

**Abstract:** Regularity of adsorption removal for bromine and bromate in water has been tested by three different activated carbon. It is demonstrated that in single adsorbent solution adsorption removal rates for bromine and bromate is 69% and 88%, respectively. As for double adsorbent solution, the removal rate of bromine decreased to 10% and of bromate is higher than 60%. The competitive adsorption between NOM and bromate is due to surface area and pore size distribution etc. The pore size distribution for AC-400 favors NOM adsorption process but hinders bromate adsorption. In low concentration solution( $c_e < 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) NOM is absorbed with high rate, while in the solution with the concentration between  $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $211 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , AC-150 is effective in removing NOM. Furthermore, ammonia concentration and pH level has impact on bromate removal rate in water. The optimal conditions for bromate removal are determined by ammonia concentration less than  $200 \text{ } \mu\text{g/L}$  and low pH in water.

**Key words:** bromine; bromate; activated carbon; adsorption

水体中溴离子( $\text{Br}^-$ )和溴酸盐( $\text{BrO}_3^-$ )污染已经成为国内外当前的研究热点. 随着水源污染加剧以及水处理工艺中臭氧应用的普及,  $\text{Br}^-$  污染已经成为突出问题. 当水处理工艺中使用氧化剂时, 特别是臭氧, 水源水中含有的  $\text{Br}^-$  可被氧化为次溴酸( $\text{HOBr}$ ),  $\text{HOBr}$  与卤化消毒副产物的前驱物反应, 会产生溴仿和其它溴化有机副产物,  $\text{Br}^-$  还能被进一步氧化为  $\text{BrO}_3^-$  离子, 从而导致出水呈致突变阳性<sup>[1~3]</sup>.  $\text{BrO}_3^-$  已经被国际癌症研究机构列为有可能对人体产生致癌作用的化合物, 动物试验确认其有致癌性, 微生物试验发现其有致突变性<sup>[4]</sup>. 世界卫生组织建议饮用水中最大的  $\text{BrO}_3^-$  含量为  $25 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[5]</sup>, 而美国国家环保局规定现阶段  $\text{BrO}_3^-$  的最大污染水平为  $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[6]</sup>.

研究发现, 常规水处理各工艺对  $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  的

去除效率均较低, 越来越多的人把注意力转移到活性炭吸附对  $\text{BrO}_3^-$  的去除效果上<sup>[7~9]</sup>. 本研究的目的就是评价  $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  以及有机物之间的竞争吸附关系及其环境影响因素.

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

##### 1.1.1 $\text{Br}^-$ 和 $\text{BrO}_3^-$ 混合溶液

采用分析纯  $\text{KBr}$  和  $\text{KBrO}_3$  试剂, 按照适宜的比例在蒸馏水中按特定浓度进行配置. 配置溶液与有机物混合时, 向溶液中投加适当浓度的腐殖酸, 配置

收稿日期: 2007-04-24; 修订日期: 2007-06-27

基金项目: 中国博士后科学基金项目(20060400178); 上海市科委博士后科研基金项目(06R214204)

作者简介: 安东(1977~), 男, 博士后, 讲师, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: andonghit@163.com

结束后测定溶液 TOC 含量。

1.1.2 活性炭物理特性

试验中选用 3 种不同类型的活性炭,分别命名为 AC-100、AC-150、AC-400,其物理性能指标见表 1, AC-400 具有最大的比表面积,表征活性炭空隙对污染物吸收能力的指标碘值、亚甲蓝值也最高,灰分、水份、充填密度较低; AC-100 比表面积最小,吸附参数也最小,但其充填密度却最大; AC-150 的物理指标值居中。

表 1 3 种活性炭物理性能指标比较

| Table 1 Physical parameters comparison of three different ACs |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| 活性炭物理性能                                                       | AC-100 | AC-150 | AC-400 |
| 比表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>                          | 990    | 1 010  | 1 270  |
| 碘值/mg·g <sup>-1</sup>                                         | 900    | 974    | 1 020  |
| 亚甲蓝值/mg·g <sup>-1</sup>                                       | 171    | 178    | 215    |
| 灰份/%                                                          | 12.2   | 12.3   | 11.2   |
| 水份/%                                                          | 1.2    | 2      | 1.3    |
| 充填密度/kg·m <sup>-3</sup>                                       | 545    | 480    | 465    |

图 1 表示 3 种活性炭粒度组成分布, AC-100 粒度偏大,粒度为 2.3 mm 占有 30%(质量分数)左右; AC-150 最大粒度分布在 1.4 mm 处,所占比例为 44%(质量分数); AC-400 粒度分布居中,粒度最大比例分布在 1.7 mm 处,比例为 32%(质量分数)。

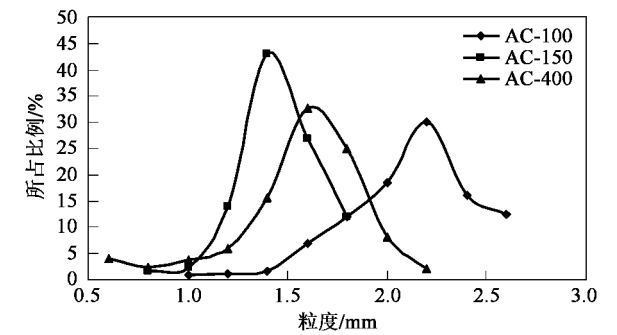


图 1 3 种活性炭粒度组成分布

Fig. 1 Pore size distribution of three different ACs

1.2 试验方法

1.2.1 Br<sup>-</sup> 和 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的测定

采用 ICS-2500 型戴安离子色谱仪测定,离子色谱测定条件如下:淋洗液:9.2 mmol/L 的碳酸钠;淋洗液流速:0.3 mL/min;抑制方式:电抑制,电解水产生 H<sup>+</sup>;抑制器:ASRS-Ultra(2 mm)型阴离子抑制器;柱温:35℃;检测器:电导检测器;检测器温度:35℃;色谱柱: IonPaC AS9HC 阴离子保护柱(50 mm × 2

mm), IonPaC AS9HC 阴离子分离柱(250 mm × 2 mm);进样量:100μL。

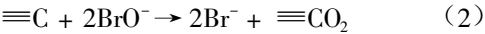
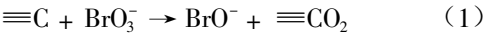
1.2.2 试验装置

单吸附质试验和有机物竞争吸附试验采用美国 EPA 标准静态试验方法,吸附在恒温水浴 25℃ 并振荡条件下进行,吸附时间按照试验要求选取,活性炭吸附容量采用称重减差法;影响因素试验各因素变化采用人工调节的方法,其余参照 EPA 标准方法。活性炭用于污染物吸附试验之前进行预处理,首先,采用蒸馏水对活性炭进行反复冲洗以去除表面灰份,随后在 100℃ 条件下烘干至少 3 h,之后放入干燥器中。试验使用前取出,进行湿化待用。BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除影响规律试验采用小试模型,在 3 组内径为 10 cm 的 AC 柱中分别填充 1.0 m 高的 3 种活性炭,空床接触时间(EBCT)10 min,3 组活性炭柱并联运行,运行条件均相同,进行对比考察试验,炭柱均为下向流的运行方式。

2 结果与分析

2.1 单吸附质条件下活性炭吸附规律

在单吸附质条件下,活性炭对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附具有很好的效果,如图 2 所示。活性炭对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附速度很快,在吸附接触时间 1 h 之内,3 种不同的活性炭几乎都达到了吸附平衡状态,随后活性炭吸附作用逐渐平稳。AC-400 具有最短的吸附接触平衡时间,吸附稳定时 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除率也最佳,达到 96% 以上,AC-100 稍差,去除率为 88% 左右,AC-150 吸附能力居中,为 92% 左右。BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在活性炭表面的去除过程,一方面通过活性炭微孔的吸收作用,另一方面 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 会与活性炭本身发生如反应式(1)和(2)的反应过程,但是由于反应后形成活性炭的表面氧化物会妨碍物质与活性炭表面的接触,因而该反应并不会始终进行下去,经过一定时间的接触反应之后,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除主要以活性炭吸附为主。



式中, ≡C 代表活性炭表面, ≡CO<sub>2</sub> 代表活性炭表面氧化物。

Br<sup>-</sup> 的单吸附质去除规律总体变化趋势类似于 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (图 3), 稳定状态时 AC-100、AC-150 和 AC-400 对 Br<sup>-</sup> 的去除效率分别达到 69%、90% 和 92%, 在吸附的初始阶段 AC-150 和 AC-400 的变化相近, AC-150 对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的吸附能力甚至强于后者, 推断出

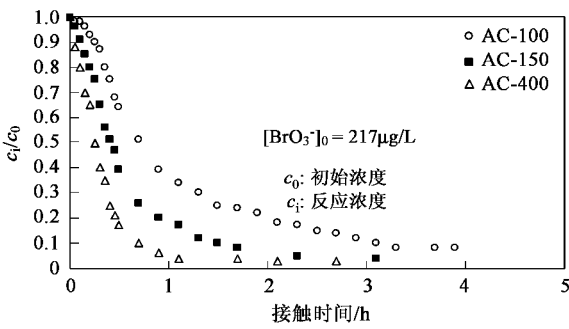


图 2 单吸附质条件下  $\text{BrO}_3^-$  的活性炭吸附特性

Fig.2 Bromate adsorption by AC in individual adsorbent conditions

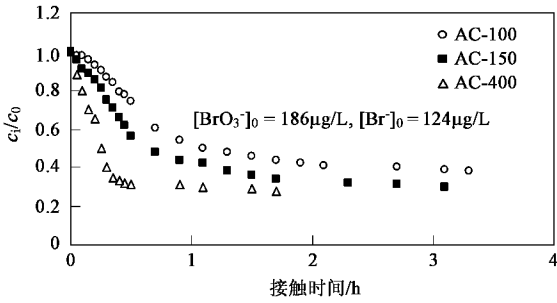


图 4 双吸附质条件下  $\text{BrO}_3^-$  的活性炭吸附特性

Fig.4 Bromate adsorption by AC in double adsorbent conditions

现这种现象的原因与活性炭粒度组成的分布有关。显然,根据粒度分布,AC-150 和 AC-400 中较小粒度的比例较高,因而小粒度活性炭更适合于  $\text{Br}^-$  的快速吸附去除,活性炭对离子的吸附速率与活性炭表面所带电荷情况也有关<sup>[10]</sup>。

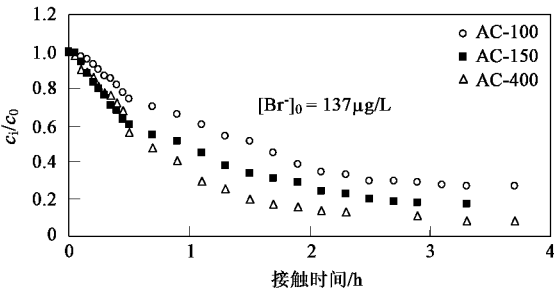


图 3 单吸附质条件下  $\text{Br}^-$  的活性炭吸附特性

Fig.3 Bromate adsorption by AC in individual adsorbent conditions

2.2 双吸附质条件下活性炭吸附规律

将  $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  按照一定浓度配比作为混合液进行的双吸附质试验,图 4 为该条件下  $\text{BrO}_3^-$  的活性炭吸附特性(其中  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 186 \mu\text{g/L}$ ,  $[\text{Br}^-]_0 = 124 \mu\text{g/L}$ )。比较图 2 单吸附质条件下  $\text{BrO}_3^-$  的吸附规律,显然双吸附质条件时  $\text{BrO}_3^-$  的吸附过程受到抑制,由于  $\text{Br}^-$  的存在,  $\text{Br}^-$  与  $\text{BrO}_3^-$  的同时吸附存在竞争作用,  $\text{BrO}_3^-$  的吸附去除率明显减弱, AC-400 经过 30 min 吸附后,  $\text{BrO}_3^-$  去除效率稳定在 72% ~ 77%。与单吸附情况下相比,双吸附质吸附效果达到稳定的时间短,但去除效率较低,  $\text{Br}^-$  的存在会吸附在活性炭表面或者一部分  $\text{Br}^-$  进入活性炭孔隙,减少了活性炭表面与  $\text{BrO}_3^-$  分子的接触面积,因而妨碍  $\text{BrO}_3^-$  的活性炭吸收效率。 AC-100 和 AC-150 对  $\text{BrO}_3^-$  的吸附能力同样会减弱, AC-100 对  $\text{BrO}_3^-$  去除效率最终达到 60% 以上, AC-150 的去除率居中。

双吸附质条件下,  $\text{Br}^-$  的活性炭吸收规律与单吸附质情况显著不同,由图 5 可见,  $\text{Br}^-$  去除规律为在反应初始阶段去除效率较高,随接触时间的延长,  $\text{Br}^-$  浓度有所增加,最终达到稳定状态,同样 AC-400 对  $\text{Br}^-$  的去除效果最好, AC-100 较差, AC-150 居中。由于  $\text{BrO}_3^-$  和  $\text{Br}^-$  的混合存在,  $\text{Br}^-$  的吸附规律存在上述变化,主要是由于  $\text{BrO}_3^-$  活性炭吸附过程中会与活性炭表面发生反应,而这种反应属于化学吸附范畴,因此此吸附过程不可逆。

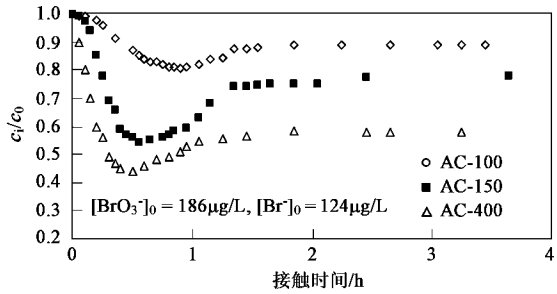


图 5 双吸附质条件下  $\text{Br}^-$  的活性炭吸附特性

Fig.5 Bromate adsorption by AC in double adsorbent conditions

活性炭吸附对于  $\text{BrO}_3^-$  的去除具有良好的作用,显然,一部分  $\text{BrO}_3^-$  通过活性炭物理吸附作用去除,而较大部分  $\text{BrO}_3^-$  通过与活性炭表面的化学官能团发生反应还原为  $\text{Br}^-$ ,从而造成水体中  $\text{Br}^-$  浓度增加,通过图 5 所示曲线可以推断,在活性炭吸附的初始阶段,由于活性炭吸附能力强,一部分  $\text{Br}^-$  通过物理吸附过程得以去除,此时也会通过  $\text{BrO}_3^-$  还原反应产生  $\text{Br}^-$ ,显然在初始阶段前者占据主导地位;随着反应过程的进行,活性炭物理吸附能力减弱,  $\text{Br}^-$  去除率逐渐减少,而  $\text{BrO}_3^-$  还原反应产生  $\text{Br}^-$  的速度逐渐加快,所以水体中的  $\text{Br}^-$  浓度会由于还原反应产生  $\text{Br}^-$  而逐渐加大,反应经过较长时间后, 2 种反应途径  $\text{Br}^-$  的生成趋势逐渐与水体中的  $\text{Br}^-$

浓度达到平衡,此时,水体中  $\text{Br}^-$  浓度不再发生较大变化,其中 AC-400 稳定去除率为 42% ~ 48%, AC-100 对  $\text{Br}^-$  去除率较低,只有 10% 左右, AC-150 去除率居中.

2.3 有机物与  $\text{BrO}_3^-$  竞争吸附效应

图 6 为有机物与  $\text{BrO}_3^-$  的竞争吸附曲线,横坐标  $c_e$  代表吸附平衡式溶液中  $\text{BrO}_3^-$  的浓度,纵坐标  $[\text{TOC}]/[\text{BrO}_3^-]$  代表活性炭吸附的 TOC 与  $\text{BrO}_3^-$  含量的比值. 曲线的斜率可表示活性炭吸附污染物质所需能量的变化,斜率越大代表所需吸附能量越小,斜率越小所需吸附能越大. 因此 AC-100 在吸附过程中所需的能量最大,由于 AC-100 粒度分布中粒度较大颗粒较大,吸附污染物质的能力相对较差;反之, AC-400 和 AC-150 由于粒度分布较好所需的吸附能量较小, AC-100、AC-150 和 AC-400 曲线斜率分别为 0.015、0.044 和 0.036. 在平衡溶液中  $\text{BrO}_3^-$  浓度相同的条件下, AC-400 吸附  $\text{BrO}_3^-$  的量受有机物影响最大,显然, AC-400 的孔径分布条件更适合于有机物的吸附过程,而不利于  $\text{BrO}_3^-$  的吸附; AC-100 和 AC-150 相比较,在低浓度平衡溶液条件下 ( $c_e < 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), AC-100 对有机物的吸附能力较高,有机物与  $\text{BrO}_3^-$  的竞争吸附作用显著,在溶液平衡浓度  $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < c_e < 211 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件时, AC-150 对有机物的吸附能力较强,显然活性炭物理指标对污染物质的吸附的影响一方面取决于比表面积和碘值,另一方面还取决于粒度的分布情况,由图 6 曲线可以推断,在溶液低浓度情况下,活性炭的吸附能力主要取决于比表面积和碘值,当溶液浓度较高时,粒度分布状况处于主导地位.

2.4 影响  $\text{BrO}_3^-$  形成的因素

2.4.1 水处理过程  $\text{BrO}_3^-$  的生成途径

$\text{BrO}_3^-$  是水体中  $\text{Br}^-$  通过臭氧氧化、臭氧自由基氧化 2 种途径反应生成,它的形成过程如表 2 中所

包括的 6 种溴的氧化状态.

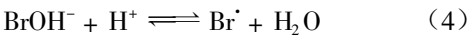
| 表 2 $\text{BrO}_3^-$ 形成过程中氧化状态和重要副产物种类                                                           |                   |       |                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|----------------------------------------------------|
| Table 2 Bromine species formed during bromate formation, oxidation states and important oxidants |                   |       |                                                    |
| 组分                                                                                               | 化学分子式             | 溴氧化状态 | 氧化物物质形式                                            |
| 溴离子                                                                                              | $\text{Br}^-$     | - I   | $\text{O}_3, \cdot\text{OH}$                       |
| 溴自由基                                                                                             | $\text{Br}\cdot$  | 0     | $\text{O}_3$                                       |
| 次溴酸                                                                                              | $\text{HOBr}$     | + I   | $\cdot\text{OH}$                                   |
| 次溴酸盐                                                                                             | $\text{OBr}^-$    | + I   | $\text{O}_3, \cdot\text{OH}, \text{CO}_3^{\cdot-}$ |
| 溴氧自由基                                                                                            | $\text{BrO}\cdot$ | + II  | —                                                  |
| 亚溴酸盐                                                                                             | $\text{BrO}_2^-$  | + III | $\text{O}_3$                                       |
| 溴酸盐                                                                                              | $\text{BrO}_3^-$  | + V   | —                                                  |

Haag 等<sup>[11,12]</sup>首先对  $\text{Br}^-$  的臭氧氧化过程进行了系统的研究,但是研究中只涉及了臭氧反应. 第 1 步  $\text{Br}^-$  经由臭氧氧化成  $\text{OBr}^-$ ,  $\text{OBr}^-$  与  $\text{HOBr}$  之间存在平衡关系,主要取决于水体 pH 值.  $\text{OBr}^-$  进一步氧化成为  $\text{BrO}_2^-$ , 最终氧化成  $\text{BrO}_3^-$ . 饮用水中  $\text{OBr}^-$  的氧化形成是  $\text{Br}^-$  氧化成  $\text{BrO}_3^-$  速率的限制性步骤.

表 2 中列出了许多经由 OH 自由基进行氧化的步骤. 臭氧化和 OH 自由基同时作用,使得  $\text{BrO}_3^-$  的形成无法遵循线性规律.  $\text{Br}^-$  形成  $\text{BrO}_3^-$  是根据平衡式(3)~(8)来进行的<sup>[13]</sup>:

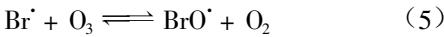


$$k_+ = 1.06 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k = 3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

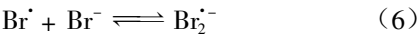


$$k_+ = 1.06 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k = 1.36 \text{ s}^{-1}$$

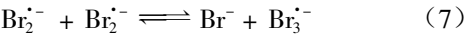
在臭氧化过程中,  $\text{Br}\cdot$  可被继续氧化成  $\text{BrO}\cdot$  或者通过与  $\text{Br}^-$  反应生成  $\text{Br}_2\cdot^-$  并最终形成  $\text{HOBr}$ , 如平衡式(5)~(8)<sup>[14,15]</sup>:



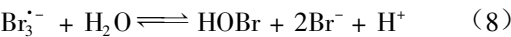
$$k = 1.5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k = 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k_+ = 2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



解决过量  $\text{BrO}_3^-$  生成的问题,通常通过额外投氨、pH 的减小、减少 OH 自由基或者减少  $\text{HOBr}$ . 但是在饮用水处理中看起来仅有前 2 种方法还是可行的.

2.4.2 额外投氨

额外投氨并不会影响系统中臭氧的稳定性,因

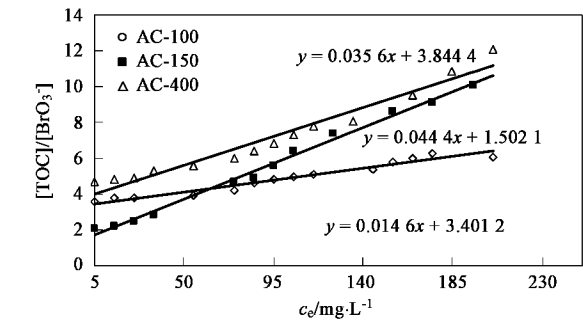


图 6 有机物与  $\text{BrO}_3^-$  的竞争吸附去除规律

Fig.6 Competitive adsorption between NOM and  $\text{BrO}_3^-$

此臭氧化和消毒过程并不受到影响. 氨是影响到与  $\text{HOBr}$  之间的反应, 而  $\text{HOBr}$  是  $\text{BrO}_3^-$  形成中的关键步骤. 图 7 表示  $\text{Br}^-$  浓度为  $50 \mu\text{g/L}$  时, 氨的投加对  $\text{BrO}_3^-$  生成的影响. 显然在臭氧化初始阶段这一方法对  $\text{BrO}_3^-$  形成量没有影响, 在这一阶段很大一部分  $\text{Br}^-$  被  $\text{OH}^-$  自由基氧化为  $\text{Br}^\cdot$ ,  $\text{Br}^\cdot$  会进一步被氧化为  $\text{BrO}^\cdot$ .  $\text{BrO}^\cdot$  不与氨反应, 因此会直接生成  $\text{BrO}_3^-$ .  $\text{HOBr/OBr}^-$  形成的过程中会受到氨投加的影响. 图 7 证实氨投加到一定浓度下, 对  $\text{BrO}_3^-$  的生成量影响变得不显著, 当氨投加量超过  $200 \mu\text{g/L}$  以上时, 进一步增加氨的浓度对于  $\text{BrO}_3^-$  含量的减小作用不大.  $\text{HOBr}$  与氨之间的反应依然是一个可逆反应,  $\text{HOBr/OBr}^-$  的比例依然存在, 并可最终氧化为  $\text{BrO}_3^-$ . 因此, 在水体中含有较多氨时, 投加氨的方法不一定有效.

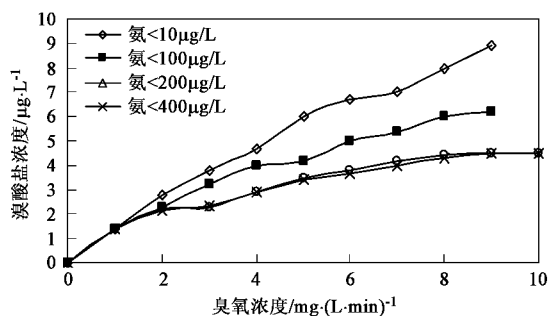


图 7 不同投氨量与臭氧化过程中  $\text{BrO}_3^-$  生成量的关系

Fig. 7 Bromate formation capacity for different ammonia dosage during ozonation processes

Von Gunton 等<sup>[12]</sup>认为加入水中的氨会与  $\text{HOBr}$  结合生成溴胺, 消耗了可生成  $\text{BrO}_3^-$  的  $\text{HOBr}$ , 从而减少了  $\text{BrO}_3^-$  的生成. 水体中溴胺的存在有 3 种形式, 分别为一溴胺、二溴胺和三溴胺, 它们的反应途径见反应式(9)~(11).



#### 2.4.3 降低环境 pH 值

Song 等<sup>[16]</sup>认为对于高碱度的含溴水来说, 降低 pH 值来控制  $\text{BrO}_3^-$  在经济上不可行, 因为碳酸盐会消耗大量的酸. Asami 等<sup>[17]</sup>认为 pH 值从 8.0 降低到 6.0, 可以减少  $\text{BrO}_3^-$  的生成量 50%. 降低 pH 值影响  $\text{BrO}_3^-$  生成在于  $\text{HOBr/OBr}^-$  平衡向着  $\text{HOBr}$  方向转移, 同时减少  $\text{OH}^-$  自由基含量. 这就意味着对于

相同的作用目标来说, 在较低的 pH 条件下整个臭氧作用减弱(臭氧氧化和  $\text{OH}^-$  自由基氧化), 因此  $\text{BrO}_3^-$  含量降低. 在几乎所有的处理条件下,  $\text{HOBr/OBr}^-$  的氧化是由  $\text{OH}^-$  自由基占据主导的, 在固定臭氧浓度时 pH 的减少会降低  $\text{BrO}_3^-$  生成. pH 对直接的臭氧氧化影响很小. 和投加氨的方法一样, 该方法在初始阶段也不会减少  $\text{BrO}_3^-$  生成, 因为初始阶段臭氧快速转移为  $\text{OH}^-$  自由基的过程基本不受 pH 的影响, 这就使得初始阶段, 不同 pH 值时  $\text{BrO}_3^-$  含量相似. 如图 8 所示, 在碱度较高的水体中, 该方法同样不适用.

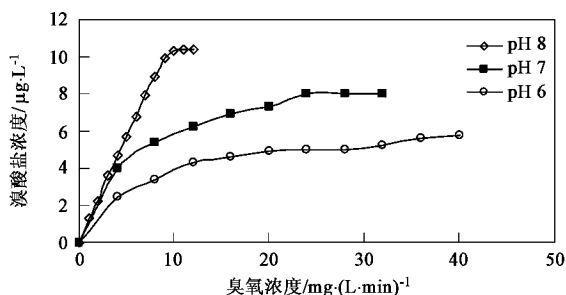


图 8 不同 pH 值与臭氧过程中  $\text{BrO}_3^-$  生成量的关系

Fig. 8 Bromate formation capacity for different pH value during ozonation processes

### 3 结论

(1)单吸附条件下, 3 种类型 AC 对溴酸盐和溴离子均具有很好的去除效果, 吸附过程稳定时去除效率分别达到 88% 和 69% 以上.

(2)双吸附质条件下, 溴离子与溴酸盐在吸附过程中相互影响, 溴离子去除率减少到 10%, 溴酸盐去除率为 60% 以上.

(3)有机物与溴离子和溴酸盐之间存在竞争吸附关系, AC-400 的孔径分布条件更适合于有机物的吸附过程, 而不利于  $\text{BrO}_3^-$  的吸附, 在低浓度平衡溶液条件下( $c_e < 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), AC-100 对有机物的吸附能力较高, 在溶液平衡浓度  $72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < c_e < 211 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  条件时, AC-150 对有机物的吸附能力较强.

(4)溴酸盐的生成受水体中氨含量和 pH 值的影响, 试验证实, 氨含量超过  $200 \mu\text{g/L}$  以上溴酸盐减少量变化不显著, 较低 pH 值溴酸盐生成量较少.

#### 参考文献:

- [1] 殷永泉, 李昌梅, 马桂霞, 等. 城市臭氧浓度分布特征[J]. 环境科学, 2004, 25(6): 16-20.

[ 2 ] Hammes F, Salhi E, Köster O, *et al.* Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water[J]. Water Research, 2006, **40**(7): 2275-2286.

[ 3 ] Joseph G J. Ozonation: Assessing Its Role in the Formation and Control of Disinfection By-products[J]. JAWWA, 1999, **81**(8): 74-84.

[ 4 ] Egemen E, Corpening J, Padilla J, *et al.* Evaluation of ozonation and cryptic growth for biosolids management in wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 1999, **39**(10): 155-158.

[ 5 ] 国家环境保护总局. 2002 年中国环境状况(水环境)[R]. 北京: 2003. 17-19.

[ 6 ] Stephen J R. Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations[J]. JAWWA, 1998, **88**(5): 40-56.

[ 7 ] Yavich A, Lee K H, Chen K C, *et al.* Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation[J]. Water Research, 2004, **38**(7): 2839-2846.

[ 8 ] USEPA. Health risk assessment /characterization of the drinking water disinfection by-product bromate[R]. US: 1998. 24-29.

[ 9 ] Hofmann R, Andrews R C. Ammoniacal bromamines: a review of their influence on bromate formation during ozonation[J]. Water Research, 2001, **35**(3): 599-604.

[10] Niquette P. Study of factors influencing the stability of performance in biological GAC[D]. Montreal: Ecole Polytechnique de Montreal, 2001. 238-245.

[11] Haag W R, Hoigne J. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate[J]. Environ Sci Technol, 1993, **17**(1): 261-267.

[12] Von Gunten U, Hoigne J. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions[J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**(5): 1234-1242.

[13] Klaening U K, Wolff T. Laser flash photolysis of HClO, ClO<sup>-</sup>, HBrO and BrO<sup>-</sup> in aqueous solution. Reaction of Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> atoms[J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1995, **89**(4): 243-245.

[14] Pinkernell U, Von Gunten U. Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(7): 2525-2531.

[15] Van Gunten U, Oliveras Y. Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(9): 63-70.

[16] Song R, Westerhoff P, Minear R A, *et al.* Bromate minimization during ozonation[J]. JAWWA, 1997, **89**(6): 69-78.

[17] Asami M, Aizawa T, Morioka T. Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC)[J]. Water Research, 1999, **33**(12): 2797-2804.