

长江原水臭氧化生成溴酸根的影响因素

卢宁, 高乃云*, 黄鑫

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 针对含溴离子(Br^-)的长江原水, 通过臭氧化小试实验研究氨氮、pH、 O_3 投加量和水温对副产物溴酸根(BrO_3^-)的生成影响。结果表明, 实验条件下(pH 7.35、氨氮背景浓度 0.6 mg/L), 投加氨氮对原水中 BrO_3^- 形成的抑制作用有限, 初步分析氨氮无法屏蔽 BrO_3^- 的间接-直接生成途径。 O_3 投加量在 0.8 ~ 2.5 mg/L 的试验范围内, 为保证 BrO_3^- 不超标, 初始溶解 O_3 须在 1.2 mg/L 以下。 BrO_3^- 的形成对 pH 变化很敏感, pH 调低至 6.3, 30 min 生成量降低至 8 $\mu\text{g/L}$ 。降低温度, O_3 稳定性升高, BrO_3^- 浓度亦显著降低, 10℃ 时 100 $\mu\text{g/L}$ Br^- 在初始 1.6 mg/L 溶解 O_3 浓度条件下, BrO_3^- 生成量为 9.1 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 溴酸根; 臭氧化; 长江原水; 影响因素

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1386-05

Influence Factors of Bromate Formation in Yangtze River Water During Ozonation Process

LU Ning, GAO Nai-yun, HUANG Xin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A serial bench-scale experiments were conducted to study the effect of ammonia, pH, initial dissolved ozone and temperature on bromate formation during ozonation process in Yangtze river water, where bromide anion(Br^-) was detected. Ammonia has little suppression effects on bromate production in Yangtze water at pH 7.35 and 0.6 mg/L ammonia background concentration, for it can't block the indirect-direct path. Within our experiment's conditions, at the initial dissolved ozone from 0.8 mg/L to 2.5 mg/L, it should be kept below 1.2 mg/L in order to avoid bromate standard violation. BrO_3^- formation is sensitive to pH variation. BrO_3^- production is 8 $\mu\text{g/L}$ when pH decreases to 6.3. Lower temperature leads to both slower ozone decomposition and lower production of bromate. BrO_3^- production is 9.1 $\mu\text{g/L}$ at 10℃, 100 $\mu\text{g/L}$ initial Br^- and 1.6 mg/L initial dissolved ozone.

Key words: bromate; ozonation; Yangtze River water; impact factors

2010 年上海市将建成青草沙水库取水长江, 其供水规模占全市 50% 以上, 臭氧/生物活性炭工艺已被初定为主要工艺之一。而臭氧-生物活性炭技术最主要的副产物就是 BrO_3^- ^[1,2]。根据现有研究, BrO_3^- 致癌风险较大^[3], 我国《生活饮用水卫生标准 GB 5749-2006》中限定 BrO_3^- 不得超过 10 $\mu\text{g/L}$ ^[4]。参照国外水厂的运行经验, 当原水中含有一定浓度 Br^- 时, 采用臭氧化工艺产生 BrO_3^- 几乎不可避免^[5,6]。由于青草沙水源地位于入海口, 经常出现咸潮入侵, 导致长江水体中 Br^- 含量升高^[7,8]。因此, 研究长江原水在臭氧化工艺中 BrO_3^- 的生成潜力, 是评估臭氧化工艺可行性的指标^[9]。

关于 BrO_3^- 在臭氧化工艺中的生成机制, 相关文献较多且结论基本明确, 但少有研究针对长江原水使用 O_3 后 BrO_3^- 的生成情况。本研究小试实验考察长江原水臭氧化过程中 BrO_3^- 的生成和 O_3 的消耗情况, 对水质、 O_3 投加量、氨氮等影响因素作探讨, 以期对臭氧化工艺处理长江原水的工程实践提

供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用 BrO_3^- 和 Br^- 标液由色谱纯的溴酸钾和溴化钾自配, 试剂购自国药集团化学试剂公司(上海)。试验用纯水为 Milli-Q 超纯水, 其他常规药剂均为分析纯。

1.2 分析方法

实验采用 DIONEX 公司的 ICS-1000 专业型离子色谱仪, 双活塞串联恒流泵, 恒温电导检测器, Ion Pac AS19 大容量阴离子分析柱(2 × 250 mm), Ion Pac AG19 阴离子保护柱(2 × 50 mm), ASRS ULTRA II 阴离子抑制器(4 mm), AS40 自动进样器(5 mL)。试验

收稿日期: 2008-11-05; 修订日期: 2008-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878163); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B06); 国家科技重大专项(2008ZX07421-002)

作者简介: 卢宁(1980 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 05498124@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

用分析条件:操作温度 30℃,抑制电流 50 mA,淋洗液 KOH 20 mmol/L(由 DIONEX 淋洗液自动发生器产生),流速 1 mL/min,进样量 300 μL. BrO₃⁻ 与 Br⁻ 出峰时间分别在 5.680 min 左右和 10.337 min 左右,峰形良好,表明在所采用的离子色谱条件下,能较好地将 BrO₃⁻ 和 Br⁻ 与其他杂质分离.原水中 O₃ 浓度采用靛蓝分光光度法测定^[10,11].

1.3 试验方法

小试实验是在三口烧瓶中进行 O₃ 消耗和 BrO₃⁻ 生成的动力学测试.1 L 三口烧瓶中置入 500 mL Milli-Q 纯水,加入磷酸盐缓冲溶液保持 pH 在 7.5 左右,恒温水浴保持温度在(25±1)℃,通入 O₃ 并以一定转速转子搅拌以加速混合,直至纯水中溶解性 O₃ (靛蓝法测定)含量达到所需浓度值.停止通气,迅速倒入 500 mL 含溴原水(长江原水或配制的含 Br⁻ 蒸馏水),盖上三口烧瓶瓶塞.实验计时开始,此后在固定时间点取 10 mL 水样,5 mL 用于 O₃ 浓度测定,另外 5 mL 加入数滴硫代硫酸钠溶液(1.75 g/L Na₂S₂O₃)去除溶解 O₃ 后,离子色谱分析其中的阴离子(BrO₃⁻ / Br⁻ /NO₃⁻).由于小试实验中纯水:原水 = 1:1,所以事先调整纯水中的 Br⁻、pH、氨氮等以保证混合后达到实验所需的数值.Br⁻ 用配制的溴化钠 NaBr 溶液调节,氨氮用 NH₄Cl 溶液调节,pH 用磷酸盐缓冲溶液控制.

实验所用原水经 0.45 μm 微滤膜过滤去掉悬浮物,长江原水水质见表 1.

表 1 长江原水水质(经 0.45 μm 微滤膜过滤)

Table 1 Raw water parameters from Yangtze River
(filtered by 0.45 μm MF membrane)

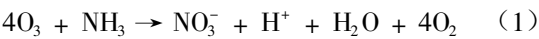
pH	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	Br ⁻ /μg·L ⁻¹	BrO ₃ ⁻ /μg·L ⁻¹	氨氮 /mg·L ⁻¹
7.35	1.7	2.7	103.5	<2.0	0.6

表 1 说明长江原水水质相对较好,高锰酸盐指数为 1.7 mg/L,TOC 为 2.7 mg/L.由于地处入海口,受咸潮影响,长江原水中的 Br⁻ 含量比较高为 103.5 μg/L,此外,长江原水中未检出 BrO₃⁻.

2 结果与讨论

2.1 氨氮的影响

地表水中氨氮的量(以 N 计)一般 < 1 mg/L.氨氮可以和水中的氧化剂如氯反应生成氯胺,也能够和 O₃ 反应直接氧化成 NO₃⁻,见式(1).



$k = 20 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

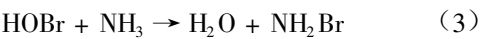
相对于 O₃ 和 Br⁻ 的反应速率[160 L/(mol·s),也有报道认为是 258 L/(mol·s),式(2)],这个速度是比较慢的.研究表明,BrO₃⁻ 主要不由该路径生成,而是以 Br⁻ 为催化剂,通过如下途径完成:



$k = 160 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$



$pK_a = 8.86$



$k = 8 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$



$k = 40 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

这样 Br⁻ 通过式(1)~(4)催化 O₃ 氧化 NH₃ 成了一个循环,可以看到其中的限制步骤是最后一步,式(4),但速率也比直接氧化高了 1 倍.排除其它可能的少量 NH₃ 和 N₂ 挥发因素,此为水中 NH₃ 在臭氧化过程中的主要变化路径.由于 HOBr/OBr⁻ 是直接氧化和直接间接氧化路径中的一个环节,因此相当于水中的 NH₃ 和 O₃ 共同竞争 HOBr/OBr⁻.另外 NH₃ 可以作为·OH捕捉剂[10⁸ L/(mol·s)],对通过间接途径生成的 BrO₃⁻ 也有一定的抑制作用.因此总的说来 NH₃ 可以有效抑制水中 BrO₃⁻ 的生成.

实验中长江原水含有 0.6 mg/L(1:1 配制后实验用水是 0.3 mg/L)氨氮,投加 1 mg/L 以后达到 1.3 mg/L.加入氨氮后 O₃ 半衰期从 13.4 min 降到了 9.1 min,说明氨氮对于 O₃ 有消耗作用.同样蒸馏水加了 0.3 mg/L 氨氮以后半衰期降至 16.9 min.

由图 1 和表 2 可知,添加了 0.3 mg/L 氨氮可以极大地抑制蒸馏水中 Br⁻ 被 O₃ 氧化成 BrO₃⁻.因为相对于 100 μg/L Br⁻,氨氮 0.3 mg/L 是过量的.比较长江水的 2 条曲线,1.3 mg/L 氨氮和 0.3 mg/L 氨氮相比 BrO₃⁻ 的生成量减少不大,抑制作用有限,特别是在前期更加不明显,后期的变化可能主要是因为 O₃ 浓度的减少造成的.实验说明少量的 NH₃ 即可抑制原水中 BrO₃⁻ 的形成,之后继续投加抑制作用不明显(30 min 生成量仅从 15.2 μg/L 降至 12.5 μg/L),由于一般原水中均有 mg/L 级的氨氮,若水厂采用预加 NH₃ 作为防止 BrO₃⁻ 生成的手段,可能效果不明显.另外·OH 是 O₃ 自分解的催化剂,NH₃ 消耗了一定的·OH[10⁸ L/(mol·s)],可以延长 O₃ 的半衰期,不过可能由于氨氮本身也消耗 O₃,这种作用并没有在实验

中反映出来.

实验表明氨氮不能完全抑制住 BrO_3^- 在臭氧化过程中的形成. 虽然 HOBr 与 NH_3 反应速率是 $k = 8 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [式(3)], 远大于 OBr^- 被 O_3 氧化成 OBr_2^- 的速度 [$k = 100 \pm 20 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]. 但是 HOBr 和 OBr^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率分别是 $2 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 和 $4.5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [12,13], 是 HOBr 与 NH_3 反应的 25 倍和 56.2 倍. 另外 Br^- 通过 $\cdot\text{OH}$ 氧化成 $\cdot\text{Br}$ 的速率为 $1.06 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$. 所以要获得良好的屏蔽效果, NH_3 投加量必须足够大. 本实验也揭示了在长江原水中 0.6 mg/L 的氨氮背景浓度下, 投加氨氮抑制臭氧化过程中 BrO_3^- 形成的效果并不明显, 应采取降低 O_3 投加量等其它办法来解决.

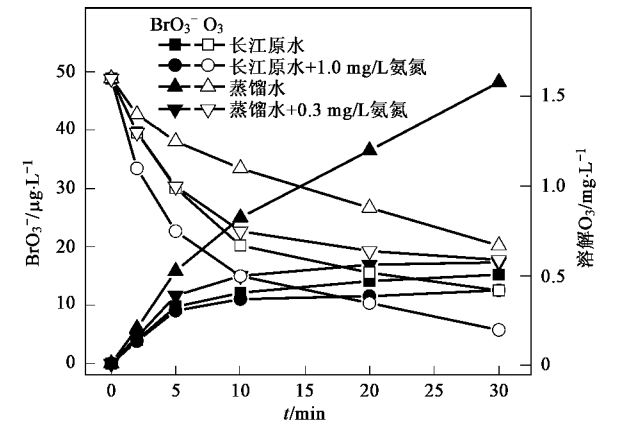


图 1 氨氮对臭氧化过程中 BrO_3^- 生成和 O_3 衰减的影响

Fig.1 Effect of ammonia nitrogen on bromate formation and ozone decay during ozonation process

表 2 原水加氨后 O_3 衰减伪一级反应方程拟合结果对比

Table 2 Comparison of pseudo-first order equation parameters between waters before and after adding ammonia nitrogen				
本底 + 氨氮	斜率	标准误差	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
原水	-0.052	0.005 78	0.93	13.4
原水 + 1.0 mg/L 氨氮	-0.076	0.00743	0.95	9.1
蒸馏水	-0.030	0.001 72	0.98	22.9
蒸馏水 + 0.3 mg/L 氨氮	-0.041	0.006 15	0.88	16.9

2.2 pH 的影响

用 HCl 和 NaOH 溶液改变原水中的 pH 值, 考察 pH 对 BrO_3^- 生成量和 O_3 消耗曲线的影响. 由图 2 和表 3 可见, $\text{pH} 6.3 \sim 8.7$ 范围内, pH 升高, O_3 稳定性降低, 半衰期由 26.7 min 单调递减至 8.7 min , 变动幅度较大. 对应的 BrO_3^- 浓度则随 pH 升高显著升高.

pH 是水溶液的一个宏观指标, 该指标的变动会引起水溶液中各种物质和反应的变化, 例如 $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ 平衡、 $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ 平衡、 $\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ 平衡、 NOM 电荷状态、 O_3 的自分解反应等等. 若仔细探讨每个反应随 pH 变动的趋势比较困难, 这里仅参考文献选取重要因素和步骤. 一般认为, pH 升高时 $\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ 比例降低, OBr^- 与 $\cdot\text{OH}$ 形成 $\cdot\text{OBr}$ 的速率 [$4.5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 约为 HOBr [$2 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 的 2 倍. 同时在碱性条件下 O_3 自分解加快, $\cdot\text{OH}$ 浓度升高. 因此 BrO_3^- 生成速度增加.

$\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ 与 NH_3 反应速度远高于 Br^- 和 O_3 形成 $\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ 的速度, 在实验原水 0.3 mg/L 氨氮条件下, O_3 直接氧化途径基本被屏蔽了. 所以 O_3 加速分解对通过该途径产生的 BrO_3^- 影响不大.

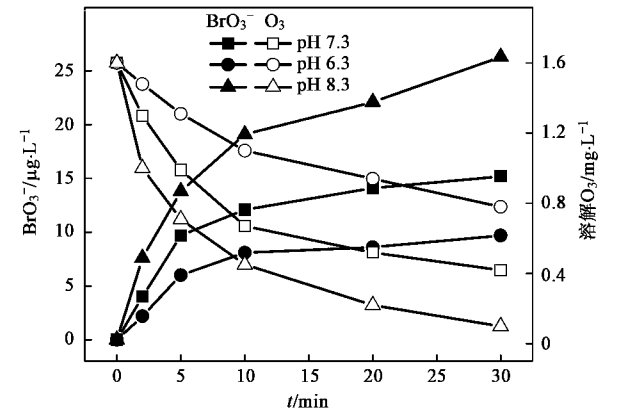


图 2 pH 对臭氧化过程中 BrO_3^- 生成和 O_3 衰减的影响

Fig.2 Effect of pH on bromate formation and ozone decay during ozonation process

表 3 不同 pH 原水中 O_3 衰减伪一级反应方程拟合结果对比

Table 3 Comparison of pseudo-first order equation parameters among waters under different pH				
pH	斜率	标准误差	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
7.3	-0.052	0.005 78	0.93	13.4
6.3	-0.026	0.001 78	0.97	26.7
8.7	-0.098	0.006 38	0.98	7.0

2.3 O_3 投加量的影响

溶解 O_3 和 Br^- 是产生 BrO_3^- 的前提条件. 自来水厂中 Br^- 浓度调控范围有限 (一般采用离子交换的方法但效果不佳). O_3 是可控的因素, 涉及到投加量和投加方式. 本实验考察生成潜能, 因此仅考虑投加量的影响.

从图 3 和表 4 中可以看出, 随 O_3 投加量增加, 半衰期略有减小. O_3 浓度从 0.8 mg/L 增加至 2.5

mg/L时,半衰期由 17.5 min 减少至 12.9 min. 可能是因为 O_3 浓度增大,水中消耗反应加快.

实验表明 BrO_3^- 的生成随 O_3 浓度的增大而明显增大(图 3). 因为 O_3 及其分解产物 $\cdot OH$ 是 BrO_3^- 形成的必要条件,增大 O_3 浓度对相关的各反应都有促进作用. 分析 3 条曲线,其中初始 O_3 1.6 和 0.8 mg/L 2 条曲线在 10 min 后继续生成 BrO_3^- 的量比较少,此时二者残余 O_3 浓度在 0.67 mg/L 以下. 而 2.5 mg/L 曲线 10 min 后仍能继续形成,其残余 O_3 量 20 min 后还有 0.76 mg/L. 0.8、1.6 和 2.5 mg/L 3 条曲线前 10 min BrO_3^- 的量占总生成的量分别是 80%、80%和 68%. 说明溶解 O_3 的量也是重要影响因素. 根据实验曲线,估计初始溶解臭氧投加量至少要保持在 1.2 mg/L 以下才能保证最终 BrO_3^- 生成量不超标.

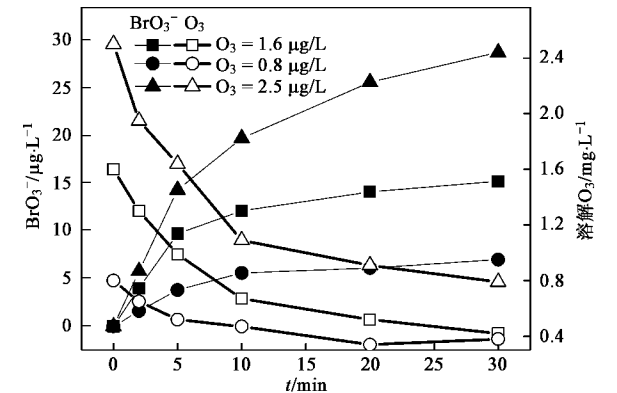


图 3 O_3 初始浓度对臭氧化过程中 BrO_3^- 生成和 O_3 衰减的影响

Fig.3 Effect of initial ozone dosage on bromate formation and ozone decay during ozonation process

表 4 不同初始 O_3 投加量条件下原水中 O_3 衰减伪一级反应方程拟合结果对比

Table 4 Comparison of pseudo-first order equation parameters among raw waters with different initial ozone dosages				
$O_3/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	斜率	标准误差	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
1.6	-0.052	0.005 78	0.93	13.4
0.8	-0.040	0.003 96	0.94	17.5
2.5	-0.054	0.005 15	0.93	12.9

文献中也有类似的阐述. Siddiqui 等^[6]研究了 Meuse 河水臭氧化过程中 BrO_3^- 的生成现象,发现当 DOC 2.4 mg/L 时, pH 6.8~7.8 范围内, O_3 需达到 1 mg/L 时才能形成 BrO_3^- . 因此理论上说如果把总的一次性 O_3 投加量分成几个分段进行投加(单点变成多

点投加,总量不变)即可以有效减少 BrO_3^- 的形成. 李继等^[14]也有类似报道. 值得注意的是,这种方法是否会对有机物的氧化效果产生负面影响,即 CT 值降低是否也降低了有机物的臭氧化反应效果,文献中较少涉及,还有待进一步研究.

2.4 水温的影响

水温变化对水溶液中大多数反应都有显著的影响. 一般水温变化 10℃,阿累尼乌斯速率常数变化 3~4 倍. 上海地区一年四季气温变化也比较大. 因此考察了 2 个温度点判断水温对 BrO_3^- 在臭氧化过程中形成的影响.

由图 4 和表 5 可以看到,原水水温降低,溶解 O_3 的分解速率明显减少了,半衰期由 25℃ 的 13.4 min 增加到 10℃ 的 26.6 min,增长了 1 倍. 其它文献中 O_3 随温度变化的分解趋势也相同. 随温度降低, BrO_3^- 的形成速度也明显减慢了. 一方面,温度降低,水溶液 BrO_3^- 相关的反应可能都相应的降低了速率. 另一方面,根据文献 O_3 自分解速率减慢导致了 $\cdot OH$ 浓度降低,而 $\cdot OH$ 是中间氧化剂. 虽然残余 O_3 量提高有利于直接氧化生成 BrO_3^- ,但正如 2.1 节的讨论,在有氨氮和有机物等易和 $HOBr/OBr^-$ 反应的原水中,通过直接氧化途径的形成量较少. 因此,在实验温度范围内,温度升高 BrO_3^- 的生成速率也升

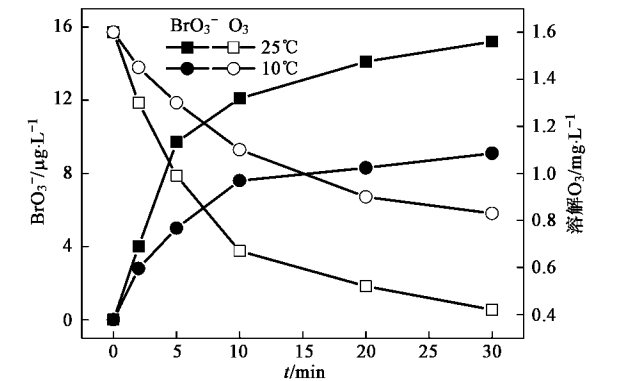


图 4 水温对臭氧化过程中 BrO_3^- 生成和 O_3 衰减的影响

Fig.4 Effect of temperature on bromate formation and ozone decay during ozonation process

表 5 不同水温条件下原水中 O_3 衰减伪一级反应方程拟合结果对比

Table 5 Comparison of pseudo-first order equation parameters among raw waters under different temperatures				
水温/℃	斜率	标准误差	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
25	-0.052	0.005 78	0.93	13.4
10	-0.026	0.002 11	0.96	26.6

高,反之亦然.

咸潮入侵主要发生在气温较低的冬季枯水期,导致水中 Br^- 浓度升高,夏天 Br^- 浓度比较小.因此气候因素对控制 BrO_3^- 来说是有利的.实验显示, 10°C 时 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ Br^- 在初始 1.6 mg/L DO_3 条件下,生成了 $9.1\text{ }\mu\text{g/L}$ 的 BrO_3^- ,勉强达标.但具体原水水质、 Br^- 浓度、 O_3 投加量和方式等影响因素对 BrO_3^- 的关系可能还有待中试实验进一步确定.

3 结论

(1)实验条件范围内,长江原水中投加 NH_3 对 BrO_3^- 形成的抑制作用有限.

(2) BrO_3^- 的形成对 pH 变化很敏感,pH 调节到 6.3,30 min 生成量降低至 $8\text{ }\mu\text{g/L}$.

(3)降低温度可以减少 BrO_3^- 形成量, 10°C 时 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ Br^- 在初始 1.6 mg/L DO_3 条件下,生成了 $9.1\text{ }\mu\text{g/L}$ BrO_3^- .提高 O_3 投加量会增加 BrO_3^- 生成量,为保证不超标,总溶解 O_3 量需在 1.2 mg/L 以下.

参考文献:

[1] 王晓昌.臭氧处理的副产物[J].给水排水,1998,24(12): 75-77.

[2] 王祖琴,李田.含溴水臭氧化过程中溴酸盐的形成与控制[J].净水技术,2001,21(2): 7-11.

[3] 王伟,蒋颂辉,朱惠刚,等.溴酸盐的遗传毒性[J].环境与健康杂志,2003,20(3): 137-138.

[4] GB 5749-2006,生活饮用水卫生标准[S].

[5] Bonacquisti T P. A drinking Water Utility's Perspective on Bromide, Bromate and Ozonation[J]. Toxicology, 2006, 221(2-3): 145-148.

[6] Siddiqui M G, Amy G L, Rice R G. Bromate ion formation: a critical review[J]. J AWWA, 1995, 87(10): 58-70.

[7] 卫海.长江口咸潮入侵对上海市(中心城区)供水调度的影响[J].城市公用事业,2005,16(6): 18-20.

[8] 翟学东,刘娟昉,诸晓平.海水入侵对澳门供水中三卤甲烷形成的影响[J].哈尔滨商业大学学报,2006,22(1): 12-15.

[9] 杜红,董文艺,李继,等.溴酸盐生成水平判断臭氧氧化工艺适用性[J].中国给水排水,2005,21(8): 47-50.

[10] Bader H, Hoigne J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Res, 1981, 15(2): 449-456.

[11] 沈群,王群.靛蓝二磺酸钠法臭氧浓度标准曲线的比较[J].食品科技,2002,27(2): 56-57.

[12] Haag W R, Hoigné J, Bader H. Improved Ammonia Oxidation by Ozone in the Presence of Bromide Ion During Water Treatment[J]. Water Res, 1984, 18(9): 125-128.

[13] Xie L, Shang C. Role of humic acid and quinone model compounds in bromate reduction by zerovalent iron[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(4): 1092-1100.

[14] 李继,董文艺,贺彬,等.臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响[J].中国给水排水,2005,21(4): 1-4.