

UV/氯联合处理含溴溶液中溴酸根的生成

黄鑫^{1,2}, 高乃云^{1*}, 赵建夫¹, 朱志良¹

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点试验室, 上海 200092; 2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要:研究了 UV 和氯联合作用下溴酸根离子(BrO_3^-)在低浓度含溴溶液中的生成, 旨在探讨 pH、次氯酸钠(NaOCl)浓度、溶解氧(DO)、光强和温度等因素对其生成的影响. 研究表明, 暗反应条件下 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOCl}-\text{Br}^-$ 体系较稳定, 而 UV 照射可使游离氯浓度持续降低, 同时伴有部分 Br^- (6.6% ~ 32%) 被氧化成 BrO_3^- 离子; pH、温度和光强恒定时余氯的分解可用拟一级反应速率方程拟合; 实验条件下 (I 为 $610 \sim 1\,896 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, T 为 $12.2 \sim 36.1^\circ\text{C}$), 拟一级反应速率常数分别与体系温度和光强值有线性关系; BrO_3^- 的生成大致可以分为快速、慢速和平缓 3 个阶段; 在慢速生成阶段, BrO_3^- 的生成量与余氯的分解量有良好的线性关系 (绝大部分相关系数在 0.96 以上); 实验范围内 (pH 为 $4.41 \sim 11.07$, DO 为 $1.5 \sim 9 \text{ mg/L}$, Cl_2 为 $1.23 \sim 4.50 \text{ mg/L}$), 低 pH、低 DO 和高初始 NaOCl (以氯计) 浓度有利于溴酸根的生成, 提高温度与光强均不同程度提高溴酸根生成速度, 但同时因加速余氯的分解而减少了溴酸根的总生成时间.

关键词: 溴酸根; UV; 氯化; 水处理

中图分类号: X131.2; TU991 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2526-07

Bromate Ions Formation in UV/Chlorination Processes for Bromide-Containing Solutions

HUANG Xin^{1,2}, GAO Nai-yun¹, ZHAO Jian-fu¹, ZHU Zhi-liang¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze Aquatic Environment of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Bromate ions formation in UV/chlorination processes was systematically investigated. Experimental conditions were explored, such as pH, initial concentration of NaOCl , dissolved oxygen, UV light intensity and water temperature. The results showed impalpable changes of the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOCl}-\text{Br}^-$ system was observed in dark, whereas in UV/chlorination processes free chlorine was continuously reduced and a considerable ratio (6.6 ~ 32 percent) of bromide was oxidized to bromate. The chlorine decomposition followed pseudo-first order rate equation when the reaction conditions, including pH, temperature and UV light intensity, was nearly fixed. Within the light intensity range of $610 \sim 1\,896 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ and temperature range of $12.2 \sim 36.1^\circ\text{C}$ the pseudo-first order rate constants had a linear relationship with temperature and light intensity, respectively. Bromate formation could be divided totally into three stages: quick-form stage, slow-form stage and plateau stage. In slow-form stage the production of bromate had a good linear relationship with the amount of decayed chlorine, of which the regression coefficients were higher than 0.96 in most cases. Under the conditions in these experiments (pH $4.41 \sim 11.07$, DO $1.5 \sim 9 \text{ mg/L}$, Cl_2 $1.23 \sim 4.50 \text{ mg/L}$), production of bromate was favored under the circumstance with low pH value, low DO value and high chlorine concentration. Both increasing temperature and increasing light intensity improved the creation of bromate, as well as reduced the duration of bromate forming process because of the acceleration of chlorine decomposition.

Key words: bromate; UV; chlorination; water treatment

随着毒理学、流行病学等学科对溴酸根离子研究的深入, 对其致癌性和 DNA 损伤作用机理的逐步揭示, 溴酸根离子的标准将会日趋严格. 美国环保署、世界卫生组织和国际癌症研究协会都把溴酸根列为可能对人类存在潜在致癌风险的物质 (Group 2B)^[1]. 美国环保署新近发布的消毒法规 (NPDWR Stage 2 Disinfectants and Disinfection) 中规定溴酸根最大允许浓度 (MCL) 值为 $10 \mu\text{g/L}$, 同时指出 $10 \mu\text{g/L}$ 的标准主要是考虑安全饮水为优先控制目标, 必须保证消毒剂与预氧化剂的投加量, 以及目前可靠的溴酸根检测限为 $2 \mu\text{g/L}$, 所以远期目标控制值 (MCLG)

仍定为 0. 我国最新出台的国家饮用水标准《生活饮用水卫生标准 GB 5749-2005》中也规定溴酸根的不超过 $10 \mu\text{g/L}$.

作为最受关注的臭氧化副产物, 溴酸根最主要的来源是含溴离子原水在臭氧工艺中的形成^[2]. 因

收稿日期: 2006-12-07; 修订日期: 2007-01-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601130); 国家科技攻关计划重大项目 (2003BA808A17); 上海市科学技术委员会基础研究重点项目 (05JC14059)

作者简介: 黄鑫 (1980 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为给水处理理论与技术.

* 通讯联系人, E-mail: gaonaiyun@sina.com

此,对其研究主要集中在含臭氧的高级氧化工艺,而对其它水处理工艺的研究很少.然而研究发现,氯化过程中也有可能产生溴酸根.Macalady 等^[3]报道在阳光照射下氯化海水过程中生成了大量溴酸根.目前,我国水厂中预氯化和氯消毒工艺仍被广泛使用.在这 2 种工艺中是否会形成一定量的溴酸根,形成的规律与机理如何,国内外少见这方面的研究和报道.因此,本试验讨论低浓度溴离子溶液在光助(UV)氯化过程中生成溴酸根的情况,考查 pH、光强、温度、溶解氧和氯投加量等条件对于水-次氯酸钠-溴离子体系变化的影响,并作初步机理分析.

1 材料与方法

1.1 光照实验

光照反应实验和暗反应实验均在自制完全混合式反应器中进行.以紫外灯管作为光源.反应器为有效容积 1.5 L 有机玻璃材料制作的圆桶,密封,顶盖开孔,插入石英套管.根据需要放入不同根数的紫外灯管(6 W,主波长 253.7 nm),实验开始前紫外灯管先预热 5 min.磁力搅拌完全混合.整个反应器外部由铝薄包裹,以提高紫外光的利用率,同时防止其它光线的进入.顶盖预留其它孔插入 pH 与溶解氧(DO)、温度探头.取样口在反应器中部位置.

实验在去离子水配制的 Br⁻ 溶液(85 μg/L)中进行,通过投加一定量 NaOCl 溶液模拟加氯,初始 pH 以 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节,磁力搅拌混合.然后放入已预热的紫外灯管.一定时间间隔取样 10 mL,5 mL 用硫代硫酸钠溶液消去溶液中的余氯,待测溶液中的各种阴离子.另外 5 mL 用来测定余氯值.溶液氧、pH 和温度直接从仪器读数.因为紫外灯管功率较小,没有使用冷却装置.所有实验过程的温度变化不超过 2.8℃.各实验编号与对应条件见表 1.

1.2 试剂、仪器与测试方法

实验中所用试剂均为分析纯.使用 Milli-Q 去离子水,电导率小于 1 μS/cm,pH 在 6.3 ~ 6.5 左右.溶液 pH 用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 调节.

光强的测定采用北京师范大学光电仪器厂生产的紫外测光仪,光强测定点为反应器顶部中心点(反应器内无水).用上海雷磁 pHS-3C 精密 pH 计测量溶液 pH,使用前经缓冲液标定.溶解氧与温度的测定使用金泉公司 YSI550A 便携式溶氧仪.余氯的测定采用 DPD 法,使用哈希公司的便携式余氯仪(HACH Pocket Colorimeter, Cat No. 46700-00).参照

《水和废水监测分析方法(第四版)》中余氯的 DPD 测试方法进行标定,测试余氯的线性范围(以 Cl₂ 计,下同)在 0.2 ~ 2 mg/L,实验中根据需要将被测溶液稀释.

表 1 实验编号与条件¹⁾

Table 1 Experiment No. and conditions					
编号	初始 Cl ₂ /mg·L ⁻¹	pH 范围	DO /mg·L ⁻¹	灯管数	平均温度/℃
1	4.35	7.92 ~ 6.84	~ 8	1	19.50
2	4.50	7.80 ~ 7.78	~ 8	0	19.00
3	4.50	11.04 ~ 11.07	~ 2	1	23.00
4	4.25	7.12 ~ 4.41	~ 2	1	19.15
5	5.10	7.94 ~ 7.72	~ 2	1	23.12
6	4.35	7.23 ~ 4.62	~ 8	1	19.59
7	4.65	11.04 ~ 11.07	~ 8	1	19.33
8	3.00	7.48 ~ 5.99	~ 8	1	19.41
9	1.23	7.33 ~ 6.09	~ 8	1	19.17
10	4.60	7.58 ~ 5.22	~ 6	1	36.06
11	4.45	7.33 ~ 5.25	~ 9	1	12.20
12	4.40	7.36 ~ 4.84	~ 8	2	19.53
13	4.45	7.35 ~ 4.73	~ 8	3	19.57

1) 所有实验中 Br⁻ 浓度均为 85 μg/L

各种阴离子的分析在戴安公司 ICS-1000 离子色谱仪上进行(恒温电导检测器, Ion Pac AS19 高容量阴离子分析柱).分析条件如下:操作温度 30℃,抑制器电流 75 mA,淋洗液 20 mmol/L KOH(ECG 40 自动发生器),流速 1 mL/min,进样量 300 μL.背景电导在 1.5 ~ 2.5 μS/cm.溴酸根和溴离子在 0.005 ~ 10 mg/L 浓度范围内线性良好,溴酸根离子的检测限在 2 μg/L 左右,线性相关系数 $r^2 > 0.99$.

1.3 计算方法

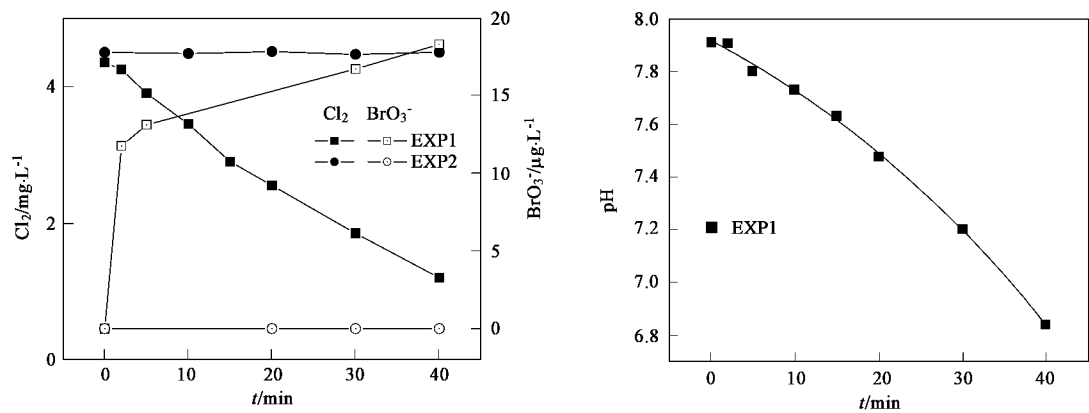
用拟一级反应动力学方程拟合余氯的分解:

$$-dc/dt = k_{\text{obs}} \cdot c$$

2 结果与讨论

2.1 UV照射下 H₂O-NaOCl-Br⁻ 体系中 BrO₃⁻ 的生成

本研究使用 UV 灯管模拟自然光中的紫外部分.国外水厂中也有使用预氯化与 UV 消毒相结合工艺^[4].该实验亦可考查预氯化过程中未消耗掉的氯在 UV 照射下的变化.由图 1 可见,黑暗条件下(实验 2)40 min 内基本没有观察到余氯的分解,相应的也没有溴酸根的生成(在检测限以下),说明 H₂O-NaOCl-Br⁻ 体系在黑暗条件下比较稳定.而实验 1 中 pH、Cl₂(表示 HOCl 与 OCl⁻ 之和,下同)和 BrO₃⁻ 都发生了较为明显的变化,Cl₂ 从 4.35 mg/L 不断下

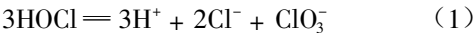


$c(\text{Br}^-)_0 = 85 \mu\text{g/L}$; $\text{DO} \sim 8 \text{ mg/L}$; $I = 610 \mu\text{W/cm}^2$; EXP1 $T_{\text{ave}} = 19.50^\circ\text{C}$, EXP2 $T_{\text{ave}} = 19.0^\circ\text{C}$

图 1 UV 对于 $\text{H}_2\text{O-NaOCl-Br}^-$ 体系的影响

Fig.1 Effect of UV on the $\text{H}_2\text{O-NaOCl-Br}^-$ system

降至 40 min 的 1.2 mg/L. 余氯在 UV 照射下的分解过程可用拟一级反应动力学方程拟合: $k_{\text{obs}} = 0.0298$, $R^2 = 0.9834$ (表 2). BrO_3^- 的生成曲线特征也很明显, 大体可分为 2 个阶段. I 为快速生成阶段, 在反应的前 5min 内, Cl_2 浓度在 3.8 mg/L 以上时, BrO_3^- 生成迅速; II 是阶段 I 末到 Cl_2 浓度在 1 mg/L 左右之间的时间段, 在此阶段 BrO_3^- 的浓度与时间近似成直线关系. 从图 1 中的小图可以看到体系 pH 的变化总体上呈下降趋势, 下降曲线可以用抛物线型拟合. 因为次氯酸钠存储液中含有一定量碱, 且其为强碱弱酸盐 (HOCl : $\text{p}K_a = 7.53/7.46$)^[5], 所以它的去离子水溶液呈碱性, 4.5 mg/L 次氯酸钠的含溴溶液 (85 $\mu\text{g/L}$) pH 在 11.05 左右. 实验通过滴加 0.1 mol/L 盐酸来调节初始 pH 至中性. 因此随着次氯酸的分解 (式 1) 改变了原有的平衡, 这时实验前原先加入的 HCl 使得 pH 降低.



2.2 影响因素

2.2.1 pH

图 2 中实验 3~5 分别在无 pH 调节措施、加稀盐酸调节初始 pH 和同时加缓冲溶液与盐酸调节 pH 的条件下进行. 三者 pH 的变化在实验时间范围内区别明显. 实验 3 pH 稳定在 11.05 左右; 实验 4 变化最大, pH 从初始的 7.37 降至 4.87; 实验 5 pH 由初始的 7.94 降到了 40 min 的 7.72, 变化不大; 由于次氯酸钠去离子水溶液呈碱性, 而实验 3 在 40 min 后余氯仍有 1.025 mg/L, 故 pH 仍由水中的次氯酸水解过程控制. 实验 5 中因为投加了磷酸盐缓冲溶液, 所

以 pH 也相对稳定. 实验 4 pH 变化较大的是由于预加入调节初始 pH 的盐酸溶液所致, 这在 2.1 部分已讲述, 不再重复.

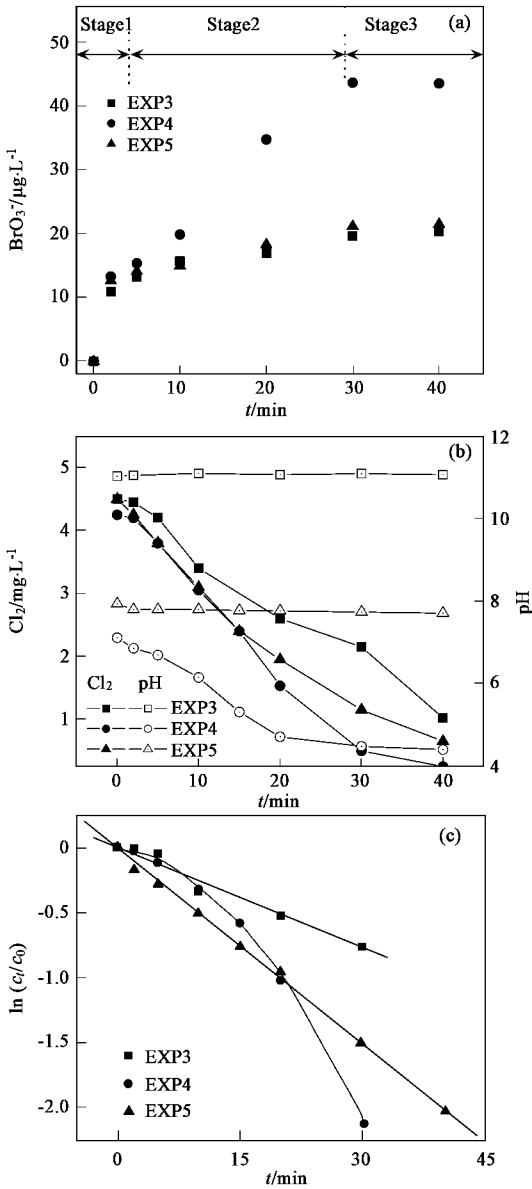
表 2 NaOCl 分解拟一级速率常数与比生成数

Table 2 Pseudo-first order rate constant and specific

formation constant				
编号	拟一级速率常数 $k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	比生成数 k $/\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
1	0.029 8	0.983 4	1.879 4	0.995 4
2	—	—	—	—
3	0.026 1	0.977 5	3.853 9	0.967 7
4	0.058 7	0.898 5	9.028 5	0.991 3
5	0.050 5	0.991 3	2.709 7	0.972 6
6	0.056 2	0.958	8.822 8	0.995 3
7	0.024 7	0.997 6	0.865 8	0.930 5
8	0.040 9	0.992 6	4.394 4	0.961 2
9	0.044 8	0.989 2	4.117	0.999 8
10	0.078 4	0.978 7	1.890 2	0.976
11	0.026 0	0.990 6	5.071 6	0.982
12	0.087 8	0.971 3	4.174 2	0.994 2
13	0.127 4	0.993 7	6.916 4	0.988 8

用拟一级反应动力学方程拟合实验 3~5 余氯的分解 (表 2). 3 个 k_{obs} 分别为 0.026 1、0.058 7 和 0.050 5, 说明体系的 pH 值越小, 分解速率越快, 这点亦可从图 2(b) 中直观看出. 三者拟合的线性相关系数分别是 0.978、0.898 和 0.991, 说明光解过程中体系的 pH 越稳定, 分解过程越符合拟一级反应 [图 2(c)].

3 个实验溴酸根的生成趋势同图 1 基本相同, 只是在慢速生成阶段 II 之后还有一个阶段 III, 此时 BrO_3^- 的量增加很少, 甚至开始降低, 这可能是由于 UV 对 BrO_3^- 的光降解作用. 这个阶段的出现时间主



$c(\text{Br}^-)_0 = 85 \mu\text{g/L}$; $\text{DO} \sim 2 \text{ mg/L}$; $I = 610 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; EXP3

$T_{\text{ave}} = 23.00^\circ\text{C}$; EXP4 $T_{\text{ave}} = 19.15^\circ\text{C}$; EXP5 $T_{\text{ave}} = 23.12^\circ\text{C}$

图2 pH对余氯衰减与溴酸根生成的影响

Fig.2 Effect of pH on the decay of chlorine and the formation of bromate

要由溶液 pH 和余氯浓度控制.比较实验 2~5,实验 2 在 40 min 内没有出现阶段Ⅲ,因为 30 min 时余氯值仍有 1.8 mg/L, pH 在 7.2 左右.其余 3 个实验 30 min 的余氯和 pH 分别为:(2.15 mg/L, 11.07)、(0.5 mg/L, 4.49)和(1.15 mg/L, 7.74),这说明必须同时满足一定浓度的余氯值和相对低的 pH 这 2 个条件,才有利于溴酸根的生成.

比较实验 3~5 的 BrO_3^- 生成曲线,阶段Ⅰ、Ⅱ都满足酸性 pH 下生成量更高的规律.可能时间较

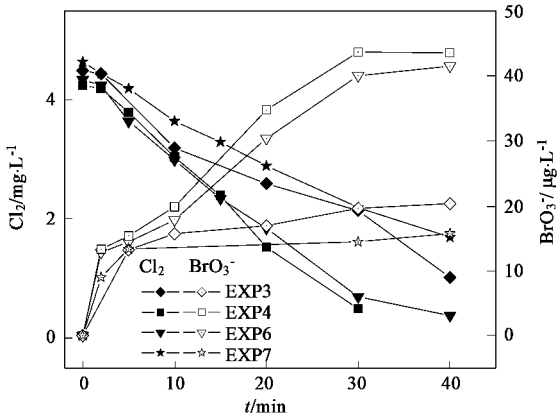
短,阶段Ⅰ中三者的差别不大,产生区别主要是在阶段Ⅱ.实验 4 中溴酸根的最终生成量(40 min)分别是实验 3 和实验 5 的 1.53 倍和 1.48 倍,说明 2 个阶段的生成机理可能有所不同.实验 3 和实验 5 曲线相近,表明碱性范围内($\text{pH} > 7.7$)生成速率相差不明显.

考查图 2 中各曲线的关系,发现慢速生成阶段溴酸根的生成量与余氯的消耗量亦存在较好的线性关系(表 2).通过计算斜率,可以得到阶段Ⅱ的溴酸根比生成数(单位氯消耗量下溴酸根生成量) k 值($\mu\text{g}/\text{mg}$).说明溴酸根的生成与次氯酸的分解密切相关.

2.2.2 DO

已经证实,UV 照射下空气中会产生臭氧.因为 UV 中的短波长部分($< 242 \text{ nm}$)可以将 O_2 分解成 O , O 再和别的氧气分子结合生成 O_3 ^[6].而臭氧非常容易氧化溴离子,生成溴酸根,同时次氯酸的歧化反应也有可能产生分子氧.为此,考查了溶解氧对体系变化的影响.

实验 3 和实验 4 中 DO(以 O_2 计,下同)均用高纯氮气吹脱至 $< 1.5 \text{ mg/L}$,实验期间溶液 DO 在 1.8~3.1 mg/L 之间.实验 6 和实验 7 为对应 pH 条件下未吹脱 DO 的对照实验,溶液 DO 在 8.0 mg/L 左右.实验 3 和实验 7 的 pH 均在 11.05 左右,基本不变.二者 Cl_2 的分解速率常数 k_{obs} 分别是 0.026 1 和 0.024 7,相差也较小.类似的,实验 4 和实验 6 的 pH



$c(\text{Br}^-)_0 = 85 \mu\text{g/L}$; $I = 610 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; EXP3, 4

$\text{DO} \sim 2 \text{ mg/L}$; EXP6; 7 $\text{DO} \sim 8 \text{ mg/L}$; EXP3 $T_{\text{ave}} = 23.00^\circ\text{C}$;

EXP4 $T_{\text{ave}} = 19.15^\circ\text{C}$; EXP6 $T_{\text{ave}} = 19.59^\circ\text{C}$; EXP7 $T_{\text{ave}} = 19.33^\circ\text{C}$

图3 DO对余氯衰减与溴酸根生成的影响

Fig.3 Effect of DO on the decay of chlorine and the formation of bromate

变化与 k_{obs} 同样相差也比较小(表 1、表 2). 仅从图 3 中溴酸根的生成量上看, 2 对比较实验各自的相差也不显著, 但通过比较溴酸根的比生成数(表 2), 实验 3、4、6 和 7 的 k 分别是 3.853 9、9.028 5、8.822 8 和 0.865 8, 可较明显看出低 DO 条件有利于 BrO_3^- 生成. 实验 3 的 k 值是实验 7 的 4.5 倍, 说明在碱性条件下这种优势更为突出.

2.2.3 NaOCl 初始浓度

根据前面的讨论, BrO_3^- 的生成量和 Cl_2 浓度有密切的关联. 图 4 显示不同次氯酸钠初始浓度的实

验结果. 从中可看到在阶段 I, 实验 6、8 和 9 的 pH 较为相近, 而 BrO_3^- 的生成量有明显差别, 5 min BrO_3^- 生成量分别是 14.44、7.84、3.75 $\mu\text{g/L}$.

阶段 II 溴酸根的生成速率主要和 pH 有关, 实验 8 和 9 的 pH 在 6.0~7.5 之间, 相差不大, 所以二者无论是次氯酸根分解曲线还是溴酸根生成曲线的斜率都比较相近 (EXP8 $k = 4.394 4$, EXP9 $k = 4.111 7$). 实验 6 pH 的变化最大(7.23~4.62), k 值为 8.822 8, 也明显高于实验 8、9. pH 变化的原因如前所述.

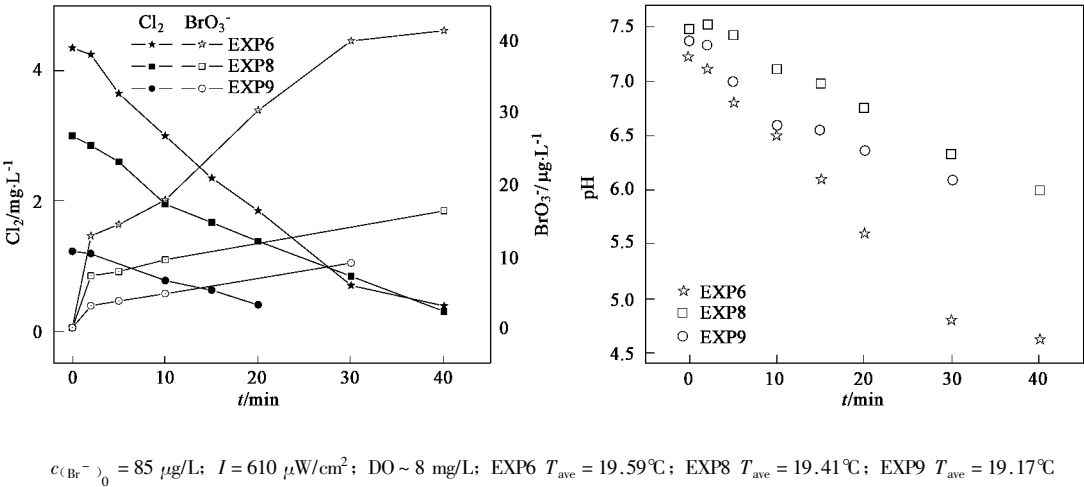


图 4 次氯酸钠初始浓度对余氯衰减与溴酸根生成的影响
Fig.4 Effect of initial concentration of sodium hypochlorite on the decay of chlorine and the formation of bromate

BrO_3^- 的产生与溶液 pH 和余氯量有关, 低 pH 和高余氯量有利于 BrO_3^- 生成. 在阶段 I BrO_3^- 较快形成, 推测由于 3 个实验初始 pH 相差不大所以浓度是主要影响因素. 阶段 II 中 Cl_2 浓度在 3.9~0.4 mg/L 之间, 相对于 Br^- 85 $\mu\text{g/L}$ 的量仍然是过量的. 故可能 pH 是主要的影响因素. 目前水厂预氯化中氯的投量在 1~12 mg/L, 大部分在 1 mg/L 以上^[5]. 因此, 给以一定的反应条件只需很短的时间(2 min)就可能生成 10 $\mu\text{g/L}$ 以上的溴酸根离子, 存在超标危险. 同时水体中其它的干扰离子和有机物也能与氯反应, 并且 Br^- 转化成 BrO_3^- 的过程中可能形成活泼的中间体, 如 BrO_2^- 、 OBr^- 等, 与有机物发生卤代反应^[7], 因此特定原水预氯化生成 BrO_3^- 的潜能需经实验得出.

2.2.4 水温

实验 10 和 11 的平均水温分别是 36.1°C 和 12.2°C, 二者 pH 变化相近(实验 10 为 7.58~5.22, 实验 11 为 7.33~5.25). 从图 5 中可明显看出, 温度

提高时余氯分解速度加快, 36.1°C 时 30 min 内基本分解完毕, k_{obs} 为 0.078 4(表 2), 高于 12.2°C 的 0.026 和 19.6°C 的 0.056 2. 将平均温度与余氯的速率常数

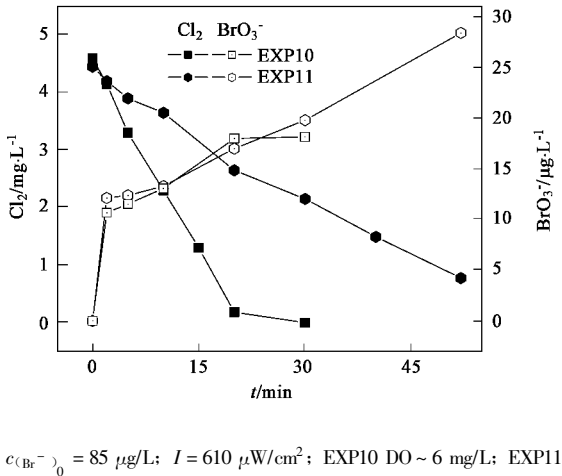


图 5 温度对余氯衰减与溴酸根生成的影响
Fig.5 Effect of water temperature on the decay of chlorine and the formation of bromate

作拟合可得式(2).

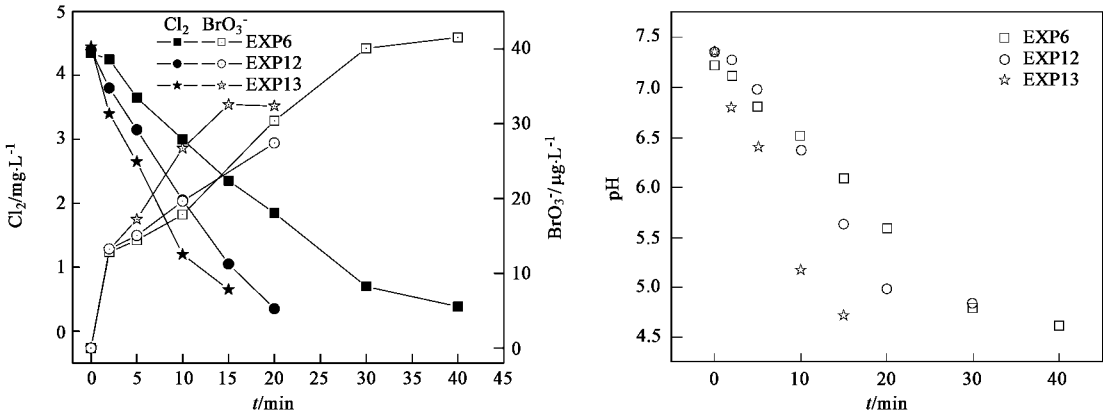
$$k_{\text{obs}} = 0.0021T - 0.1018 \quad r^2 = 0.9836 \quad (2)$$

但是余氯的加速分解只是微弱地促进了 BrO_3^- 的生成,分解过快同时也缩短了阶段 II 的时间.实验 11 中余氯分解较慢,50 min 后仍有 0.775 mg/L,最终 BrO_3^- 量反而高于实验 10.分析原因,体系中 Cl_2 浓度对于 Br^- 85 $\mu\text{g/L}$ 为过量,有可能相对于 Cl_2 的分解快反应,溴离子利用分解产物形成溴酸根的反应较慢.因此加速 Cl_2 的分解不能有效提高产物的利用率.实验 10 ($T_{\text{ave}} = 36.06^\circ\text{C}$),实验 6 ($T_{\text{ave}} = 19.59^\circ\text{C}$) 和实验 11 ($T_{\text{ave}} = 12.20^\circ\text{C}$) 的比生成数 k 分别是 5.071 6、8.822 8 和 1.890 2,说明温度对生成的影响

较为复杂,实验范围内可能存在使生成量最大的极值点.

2.2.5 光强

UV 的作用比较复杂,因为 UV 可以还原水中的溴酸根离子,也有文献将其作为溴酸根的去除技术加以研究.空白实验表明 UV 对 BrO_3^- 有去除效果.另外实验当中观察到在 Cl_2 浓度较低 ($< 0.5 \text{ mg/L}$) 而 $\text{pH} > 5.5$ 时,溶液中的 BrO_3^- 基本不增长甚至有所降低.UV 还可以促成 OCl^- 、 OBr^- 等离子体的分解.理论上,波长在 446 nm 以下的光波即可分解 OCl^- ,分解 OBr^- 只需波长小于 517 nm,而 OBr^- 是溴离子转化为溴酸根离子必经的中间体.



$c(\text{Br}^-)_0 = 85 \mu\text{g/L}$; EXP6 $I = 610 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, EXP12 $I = 1210 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, EXP13 $I = 1896 \mu\text{W}/\text{cm}^2$;
EXP6, 12, 13 DO ~ 8 mg/L, $T_{\text{ave}} = 19.5^\circ\text{C}$

图 6 光强对余氯衰减与溴酸根生成的影响

Fig.6 Effect of UV light intensity on the decay of chlorine and the formation of bromate

图 6 中实验 6、12 和 13 中分别使用了 1、2、3 根 UV 灯管,对应反应器中心点光强是 610、1 210、1 896 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.随着光强增加, Cl_2 的分解加快. k_{obs} 与光强有线性关系:

$$k_{\text{obs}} = -6E - 5 \cdot I - 0.0218$$
$$r^2 = 0.9993 \quad (3)$$

BrO_3^- 的生成在最初 10 min 内随光强增加微弱递增,这与 Cl_2 的快速分解有关.随后实验 6 的生成速率超过了后两者,这可能与余氯量有关.因为实验 12、13 前段 Cl_2 分解过快导致后段余氯太少,而 15 min 时实验 6 仍有 2.4 mg/L 左右.可见 BrO_3^- 的形成由余氯和 pH 协同控制.尽管实验 13 的 pH 较低,但余氯值太小,总生成量仍较实验 6 低.

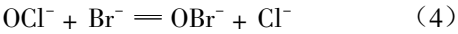
综上分析,提高光强的效果与提高温度的效果相似,都是体系中余氯分解过快,与溴酸根形成相关

的一系列慢反应来不及利用其中形成的中间产物.

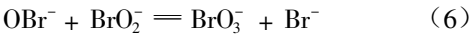
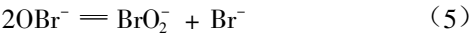
3 机理讨论

可以认为, Cl_2 的分解是产生 BrO_3^- 的主要原因.在暗反应中, pH、 Cl_2 和 Br^- 的变化都很微小, BrO_3^- 也始终在检测限以下.因此,必然存在某个光敏反应,直接或通过中间产物间接的生成了 BrO_3^- .

Farkas 曾提出次氯酸根氧化溴离子的反应.



一些实验也发现水处理的氯化过程中会发生溴代反应,主要和溴离子被氧化生成活泼的次溴酸有关.Engel 等^[8]研究了次溴酸的歧化反应常数,认为主要有 2 个连续的反应组成,后一步反应为慢反应.歧化反应速率 HOBr/OBr^- 比例增加而略有增加,随 pH 升高急剧降低,并且在 Cl^- 小于 0.5 mol/L 范围内基本不受影响.



按照上述讨论,本研究中有部分情况与之吻合,低 pH 情况下溴酸根的生成率提高,高 Cl₂ 浓度可以提高阶段Ⅰ的溴酸根生成量,这可能因为促进反应(4)使得平衡右移的缘故.但也有相异之处,本研究中溴离子的浓度非常低(85 μg/L),按照文献中提出的常数计算的转化率很小(< 1%),而本实验中的范围是 6.6% ~ 32%.此外阶段Ⅱ中溴酸根的生成与次氯酸的分解有一定的关系,这也很难从方程(4) ~ (6)进行解释.

实验中溴离子的回收率较高,除溴离子和溴酸根以外其它形式溴的量较少,这与其它一些研究类似^[7].另外是否在生成的同时存在 UV 对 BrO₃⁻ 的分解作用,也还有待进一步的证实.

4 结论

(1)溴酸根的生成过程大致可以分为快速、慢速和平缓 3 个阶段.

(2)反应条件基本不变时,余氯在 UV 照射下的分解可用拟一级反应速率方程拟合.在慢速生成阶段,溴酸根的生成量与余氯的分解量有良好的线性关系.

(3)实验条件下,低 pH、低 DO 和高初始 NaOCl 浓度有利于溴酸根的生成;温度与光强的影响较复

杂,提高温度与强度既提高了溴酸根的生成速度又加速余氯的分解,减少溴酸根的总生成时间.

参考文献:

[1] Butler R, Godleyn A, Lytton L, *et al.* Bromate environmental contamination: review of impact and possible treatment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2005, **35**(3): 193 ~ 217.

[2] Gunten U V. Ozonation of drinking water partII: disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine[J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1469 ~ 1487.

[3] Macalady D L, Carpenter J H, Moore C A. Sunlight-induced bromate formation in chlorinated seawater[J]. Science, 1977, **195**(4284): 1335 ~ 1337.

[4] Ormeci B, Ducoste J J, Linden K G. UV disinfection of chlorinated water: impact on chlorine concentration and UV dose delivery[J]. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2005, **54**(3): 189 ~ 199.

[5] Kemmer F N. The Nalco Water Handbook[M]. (2nd Edition). New York: McGrew Hill Book Company, 1987. 316 ~ 316.

[6] Emmert G L. Chemical aspects of water treatment part 1. Chemical characterization of oxidants present in liquors following electrolysis of brine. part 2. Bromate ion formation and removal in water treatment [D]. Miami: Miami University, 1999. 167 ~ 172.

[7] Liu Q, Schurter L M, Muller C E, *et al.* Kinetics and mechanism of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfate, iodide, and nitrite ions[J]. Inorganic Chemistry, 2001, **40**(2): 4436 ~ 4442.

[8] Farkas L, Lewin M, Bloch R. The reaction between hypochlorite and bromides[J]. J American Chemical Society, 1949, **71**(6): 1988 ~ 1991.