

# 臭氧化处理含溴水时溴酸盐的生成特性

刘冬梅<sup>1</sup>, 于明学<sup>1,2</sup>, 崔福义<sup>1</sup>, 朱琦<sup>1</sup>, 赵志伟<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, mei18@hit.edu.cn;

2. 河南省城市规划设计研究院有限公司, 郑州 450000)

**摘要:** 为控制臭氧氧化含溴离子水源水时溴酸盐的产生, 对影响溴酸盐生成的各因素做了系统研究. 开展系列小试试验和中试试验, 结果表明: 溴酸盐的生成大部分发生在臭氧氧化的前 10 min, 当 pH 值大于 8 时, 溴酸盐的生成量会显著增加, 当 pH 值小于 7 时, 溴酸盐的生成量小于 10  $\mu\text{g/L}$ , 氨氮和有机物的存在会抑制溴酸盐的生成. 当有机物的质量浓度大于 40 mg/L 时, 溴酸盐的产生量可以降低到 10  $\mu\text{g/L}$  以下.

**关键词:** 臭氧氧化; 溴酸盐; 溴化物; 生成

中图分类号: TU991

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)12-1883-04

## Study on formation Characteristics of bromate in bromide water treatment by ozone

LIU dong-mei<sup>1</sup>, YU ming-xue<sup>1,2</sup>, CUI fu-yi<sup>1</sup>, ZHU qi<sup>1</sup>, ZHAO zhi-wei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, mei18@hit.edu.cn; 2. Institute of City Management Planning & Design co., ltd, Zhengzhou, 450000, China)

**Abstract:** To control the formation of bromate in the treatment of drinking water with bromide by ozone, the influencing factors on bromate formation were studied in detail. Results of pilot test and pilot scale test show that, most of bromate are generated in the first 10 minutes of ozonation, ; and when  $\text{pH} > 8$ , the bromate formation is increased evidently; when  $\text{pH} < 7$ , the bromate formation is limited under 10  $\mu\text{g/L}$ . The existence of  $[\text{NH}_3 - \text{N}]$  and NOM could inhibit the generation of bromate. When the concentration of NOM gets to 40 mg/L, the amount of bromate will be under 10  $\mu\text{g/L}$ .

**Key words:** ozonation; bromate; bromide; formation

臭氧氧化是饮用水深度处理去除有毒有害有机污染物的一种有效方法, 但水中若含有溴离子, 在臭氧化过程中就会产生溴酸盐副产物, 溴酸盐被证明具有致癌和致突变性<sup>[1]</sup>. 美国环保局 (USEPA) 规定饮水中溴酸根的最高允许质量浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ , 期望值是不检出<sup>[2]</sup>. 2004 年世界卫生组织将《饮用水水质标准》中溴酸根限值从 25  $\mu\text{g/L}$  修订为 10  $\mu\text{g/L}$ <sup>[3]</sup>. 2005 年, 中国建设部

颁布的行业标准 CJ/T 206-2005《城市供水水质标准》中溴酸根限值为 0.01 mg/L<sup>[4]</sup>. 溴酸根一旦生成就难以在常规处理工艺中去除<sup>[5]</sup>, 因此, 优化臭氧化工艺减少溴酸盐的生成是目前解决溴酸盐问题的最佳方法之一<sup>[6]</sup>.

迄今, 关于溴酸盐的生成机理已有一定的研究, 也形成了一些抑制溴酸盐生成的途径, 包括改变水质条件, 如降低 pH 值<sup>[7]</sup>、水温<sup>[8]</sup>等; 添加化学物质, 如加氨<sup>[9]</sup>、 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[10]</sup>等; 改变臭氧化条件, 如降低臭氧投量<sup>[11]</sup>、缩短臭氧化接触时间, 改变反应器的池型<sup>[7]</sup>、改变臭氧的投加方式<sup>[12]</sup>等. 但大多数研究都是从某因素的专项影响角度展开的, 而从工艺角度深入的探索还不够系统. 本课题从臭氧化工艺角度出发, 从实验室试验入手, 结合

收稿日期: 2009-05-25.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50808052);

城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)

自主课题(2010TS08);

黑龙江省自然科学基金资助项目(E201007).

作者简介: 刘冬梅(1973—), 女, 博士, 副教授;

崔福义(1958—), 男, 教授, 博士生导师.

实际水厂中的中试试验,系统地研究了含溴水臭氧化过程中溴酸盐的生成特性,分析了各影响因素的作用,研究结果可为高溴水源地采用臭氧化水处理技术提供参考依据和技术指导.

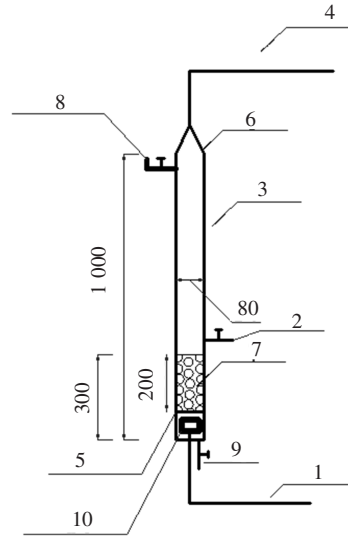
## 1 试验

### 1.1 试验装置

试验在哈尔滨市绍和水厂展开,试验分为小试和中试两部分.小试试验为静态试验,采用蒸馏水对溴酸盐生成的影响因素做了详细研究,试验装置见图1,臭氧接触时间为0~20 min,反应器容积为5 L,试验进行时,反应器中装入3 L水样,臭氧通过曝气头,穿过穿孔布气板从反应器的下端进入,从上溢出,反应器的中间和下端各设一个取样口;中试的试验装置见图2,采用绍和水厂滤后水对溴酸盐生成的影响因素做了详细研究,表1是试验期间的水质状况.

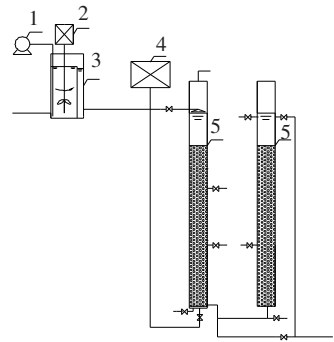
中试试验的反应容器为两个臭氧接触柱串联,每个臭氧接触柱采用有机玻璃材质,内径280 mm,总高度3.5 m,臭氧反应器内填充聚四氟乙烯填料,填料高度2.5 m,采用钛板布气,孔径20~40  $\mu\text{m}$ ,处理水量35.4  $\text{m}^3/\text{d}$ (即1.50  $\text{m}^3/\text{h}$ ),水力停留时间为15 min.在第一个臭氧反应塔中部及底部和第二个臭氧反应塔中部及上部设置出水管及阀门,分别考察接触时间为3, 5, 7, 10, 15 min的效果.试验运行时,水通过第一个臭氧接触柱顶部的布水喷头向柱中滴洒,水在第一个臭氧接触柱中自上向下流动,而臭氧从第一个臭氧接触柱底部通入,通过钛板均匀布气,并于第一个臭氧柱的上端流出系统,气体向上流动,达到水气逆流接触的效果.水流到第一个臭氧接触柱底部后,通过连接管流入第二个臭氧接触柱的底部,然

后向上流动,到距离第二个臭氧接触柱顶部0.5 m的位置流出系统.在两个臭氧接触柱上设置了5个取样点,可以采集不同接触时间的水样.



1—进臭氧管(硅胶管);2—出水龙头;3—有机玻璃柱(外径10 cm,内径8 cm);4—出臭氧管(硅胶管);5—穿孔布气板;6—盖板(有机玻璃板,要求密封,可开启);7—石英砂粒(粒径约2 mm);8—进水弯头(带阀门);9—放空管(带阀门);10—曝气头.

图1 小试模型流程示意图



1—蠕动泵;2—搅拌器;3—高位水箱;4—臭氧发生器;5—臭氧接触柱

图2 中试模型流程示意图

表1 试验期间滤后水水质

温度 $^{\circ}\text{C}$	浊度 NTU	pH	$\text{COD}_{\text{Mn}}$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TOC $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho$ (氨氮) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{UV}_{254}$ $\text{cm}^{-1}$	$\rho$ 碱度( $\text{CaCO}_3$ ) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
3.0~7.0	0.3~0.5	7.10~7.45	4.2~4.6	3.0~3.5	0.8~1.0	0.068	56~64

### 1.2 分析方法

$\text{BrO}_3^-$  采用离子色谱(型号 DIONEXDX-3000,溴酸盐检出限为2  $\mu\text{g}/\text{L}$ )测定,TOC采用总有机碳测定仪(型号 TOC-VCPH)测定, $\text{UV}_{254}$ 采用T6测定,氨氮采用紫外分光光度法(型号751G)测定,所用试剂均为分析纯.

## 2 结果与分析

### 2.1 pH值对溴酸盐生成量的影响

图3为小试试验的结果,在 $[\text{Br}^-] =$

200  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、臭氧质量浓度为4  $\text{mg}/\text{L}$ 、臭氧氧化时间为10 min、不同pH值(6~9)情况下,分别改变反应前后水的pH得到的结果.pH对溴酸盐的影响主要发生在 $\text{O}_3$ 氧化的过程中,而 $\text{O}_3$ 氧化后再调节pH,溴酸盐的产生量变化不大.这说明pH在溴酸盐的生成过程的反应中起到比较大的作用,而在反应后再调节pH作用影响不大.氧化前调节pH小于6.5时,溴酸盐的产生量小于10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,pH大于8时,溴酸盐的产生量增加较快.饮用水的pH一般在7.2左右,若通过降低pH来减小溴酸

盐的产生量,有一定的效果,不过这种效果不是太明显,而降低 pH 需要的投入非常大,这种方法是不经济的。

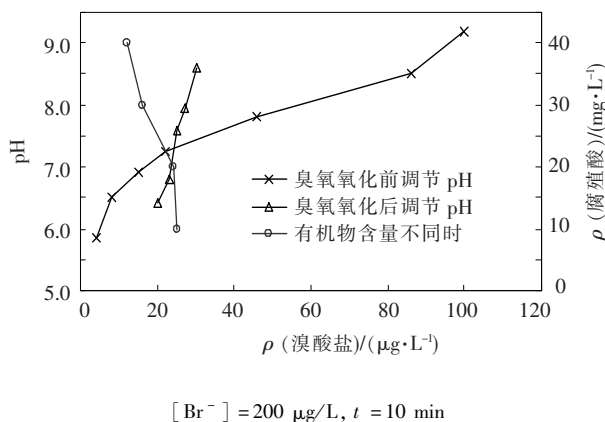


图 3 不同 pH 值情况下溴酸盐的生成量

## 2.2 有机物质量浓度对溴酸盐生成量的影响

以腐殖酸的质量浓度来代表有机物的质量浓度,图 3 得到在  $[\text{Br}^-] = 200 \mu\text{g/L}$ 、臭氧质量浓度为  $4 \text{ mg/L}$ 、臭氧氧化时间为  $10 \text{ min}$ 、pH 为  $7.23$  的条件下,改变腐殖酸的质量浓度得到的溴酸盐生成量的变化规律。当腐殖酸在  $20 \text{ mg/L}$  以下时,对臭氧氧化产生溴酸盐的影响不大,其原因是臭氧过量,足以氧化有机物和溴离子。腐殖酸超过  $20 \text{ mg/L}$  时,随着腐殖酸量的增加,溴酸盐的生成量逐渐减小,而且减小的趋势非常明显,其原因是臭氧不再过量,有机物与溴离子被氧化时发生了竞争,导致有机物消耗一部分臭氧,溴离子的一部分被臭氧氧化,剩余的一部分因为臭氧已经全部消耗而得不到氧化,从而抑制了溴酸盐的生成,所以有机物的质量浓度在达到一定程度时会抑制溴酸盐的生成。

## 2.3 不同臭氧氧化时间对溴酸盐产生量的影响

小试时,在  $[\text{Br}^-] = 200 \mu\text{g/L}$ 、臭氧质量浓度为  $4 \text{ mg/L}$ 、pH 为  $7.23$  的条件下,改变臭氧氧化时间得到溴酸盐生成量的变化规律,其变化趋势见图 4,可以看出,臭氧氧化溴离子生成溴酸盐主要发生在氧化的前  $10 \text{ min}$ ,反应进行  $10 \text{ min}$  时溴酸盐的生成量已经接近最大生成量了, $10 \text{ min}$  之后,溴酸盐的生成量增加缓慢。中试时,滤后水的 pH 为  $7.3$ ,在  $[\text{Br}^-] = 200 \mu\text{g/L}$ 、臭氧质量浓度为  $4 \text{ mg/L}$  的条件下,改变臭氧氧化时间得到溴酸盐生成量的变化规律,其变化趋势见图 4,可以看出,在  $0 \sim 15 \text{ min}$ ,随着氧化时间的增加,溴酸盐的生成量也在增加,不过产生的溴酸盐的量要比小试时低了一半,而且在反应开始是产生非常少的溴酸盐,这主要是因为滤后水中含有有机物、氨氮等,它们比溴酸盐更容易与臭氧发生反应,在反应的开始消耗了大部分臭氧

导致溴酸盐的生成量在反应的开始比较低,随着反应的进行,滤后水中的有机物等基本已经反应完全,溴酸盐的生成量开始迅速增加。中试中臭氧氧化时间超过  $6 \text{ min}$  产生的溴酸盐就会大于  $10 \mu\text{g/L}$ ,超过了国家标准规定值。

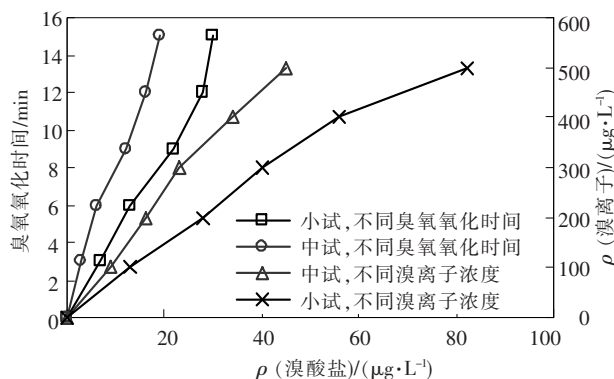


图 4 不同臭氧氧化时间对溴酸盐生成量的影响曲线

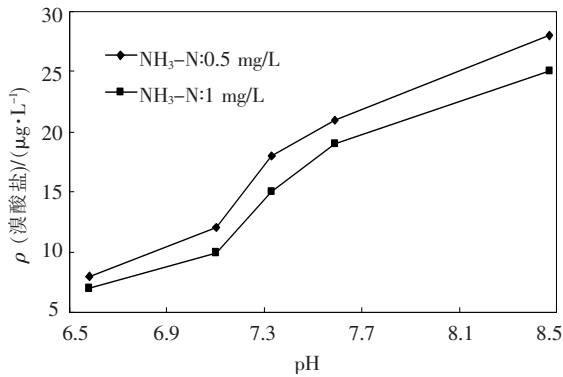
## 2.4 不同溴离子质量浓度对溴酸盐生成量的影响

小试时,在臭氧氧化时间为  $10 \text{ min}$ 、臭氧质量浓度为  $4 \text{ mg/L}$ 、pH 为  $7.23$  的条件下,改变溴离子的质量浓度得到溴酸盐生成量的变化规律,其变化趋势见图 4,可以看出,溴酸盐的生成量随着溴离子质量浓度的增加而增加,溴离子的初始质量浓度和溴酸盐的生成量成良好的线性关系,从实验数据的计算得到不同质量浓度的溴离子向溴酸盐的平均转化率为  $18.3\%$ ,这也就是反应达到了平衡时的转化率。中试时,滤后水的 pH 为  $7.3$ ,在臭氧质量浓度为  $4 \text{ mg/L}$  的条件下,改变溴离子的质量浓度观察溴酸盐生成量的变化趋势,其结果见图 4,可以看出,与小试一样溴酸盐的生成量随着溴离子质量浓度的增加而增加,但是溴酸盐的生成量明显低于小试,不同质量浓度的溴离子向溴酸盐的平均转化率为  $9.8\%$ ,当溴离子的质量浓度小于  $400 \mu\text{g/L}$  时,溴离子的初始质量浓度和溴酸盐的生成量成良好的线性关系,当溴离子的质量浓度大于  $400 \mu\text{g/L}$  时,溴酸盐的生成量增加缓慢,这主要是因为水中的还原性物质和不饱和的有机物,当溴离子的质量浓度在  $400 \mu\text{g/L}$  以下时,臭氧可以完全氧化溴离子和滤后水中不饱和的有机物,当溴离子的质量浓度超过  $400 \mu\text{g/L}$  时,由于不饱和的有机物消耗一部分臭氧导致其余的臭氧量不足以氧化所有的溴离子,这也就达到了臭氧氧化溴离子的限度。在中试中,当溴离子的质量浓度超过  $100 \mu\text{g/L}$  时,产生的溴酸盐就大于  $10 \mu\text{g/L}$ ,超过饮用水的安全标准。

## 2.5 不同氨氮质量浓度 pH 对溴酸盐生成量的影响

图 5 是小试试验时,在  $[\text{Br}^-] = 200 \mu\text{g/L}$ 、臭

氧质量浓度为 4 mg/L、臭氧氧化时间为 10 min、存在氨氮的条件下, pH 变化时溴酸盐生成量的变化趋势图. 在氨氮分别为 1.0, 0.5 mg/L 时, 溴酸盐生成量增加的变化规律一致, 从开始的增加缓慢变化到后面的增加加快. 在同一 pH 的前提下, 氨氮的质量浓度越高, 溴酸盐的生成量就越小, 不过溴酸盐的减少量比较小. 这主要因为氨氮是还原性物质, 它可被臭氧氧化, 但是氨氮比溴离子更不容易被臭氧氧化, 所以, 水中的氨氮会导致溴酸盐的生成量的降低, 而减少的溴酸盐的生成量比较小. 由图 5 中两条曲线的比较情况可知, 在控制溴酸盐的生成时, pH 的影响要大于氨氮的影响.



[Br<sup>-</sup>] = 200  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,  $t = 10$  min

图5 溴酸盐的生成量变化

### 3 结 论

1) 当 Br<sup>-</sup> 质量浓度在 50 ~ 500  $\mu\text{g}/\text{L}$  范围内变化时, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成量与 Br<sup>-</sup> 初始质量浓度显示了良好的线性关系. 当 Br<sup>-</sup> 质量浓度小于 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  时, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成量小于 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 因此, 在臭氧接触反应柱前端常规处理工艺中降低水中 Br<sup>-</sup> 质量浓度是控制溴酸盐生成量的重要手段.

2) 当 pH 值在 5.5 ~ 9.0 变化时, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成量随 pH 值上升而增加. pH 小于 7 时, 溴酸盐的产生量小于 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ , pH 大于 8 时, 溴酸盐的产生量增加较快, 当 pH 值从 8.5 降低到 6.5 时可以减少 57.83% 的溴酸盐生成量, 而且加氨可以抑制溴酸根离子的生成.

3) 当臭氧接触时间大于 10 min 时, 溴酸盐的生成量增加缓慢, 说明反应基本达到了稳定.

4) 水中有机物的存在会抑制溴酸盐的生成, 有机物的含质量浓度越大, 这种抑制作用越明显. 当有机物的质量浓度大于 40 mg/L 时, 溴酸盐的

产生量可以控制在 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  以下.

5) 臭氧氧化处理含溴水的过程中会产生溴酸盐, 但溴酸盐的生成也并不是轻而易举的, 会受到很多条件和影响因素的制约, 可以进一步利用各种条件的合理调控, 提出控制溴酸盐生成的有效办法.

### 参考文献:

- [1] KUROKAWA Y, MAEKAWA A. Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F334 rats [J]. Journal of the National Cancer Institute, 1983, 71: 965 - 972.
- [2] BONACQUISTI T P. A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation [J]. Toxicology, 2006, 221: 125 - 148.
- [3] 岳银玲, 李淑敏, 应波, 等. 超市中瓶装矿泉水溴酸盐含量的调查 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(6): 677 - 678.
- [4] 中国城镇供水协会. CJ/T206 - 2005, 城市供水水质标准 [J]. 北京: 中华人民共和国建设部, 2005.
- [5] GUNTEN von U. Ozonation of drinking water: Part II: Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Water Research, 2003, 37: 1469 - 1487.
- [6] 何汝, 鲁金凤, 马军, 等. 臭氧催化氧化控制溴酸盐生成效能与机理 [J]. 环境科学, 2008, 29(1): 99 - 103.
- [7] SIDDIQUI M S, AMY G L, RICE R G. Bromate ion formation: A critical review [J]. AWWA, 1995, 87(10): 58 - 70.
- [8] GUNTEN von U, HOIGNÉ J. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions [J]. Environ Sci Tec, 1994, 28(7): 1234 - 1235.
- [9] SIDDIQUI M S, AMY G L. Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactions [J]. AWWA, 1993, 85(1): 63 - 72.
- [10] 浣晓丹, 罗岳平. 自来水中臭氧副产物的生成及其控制 [J]. 净水技术, 2000, 18(3): 41 - 45.
- [11] WESTERHOFF P, SONG R, AMY G L, et al. NOMs role in bromide and bromate formation during ozonation [J]. AWWA, 1998, 89(11): 82 - 94.
- [12] 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.

(编辑 刘 彤)