

论述与研究

# 臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响

李 继<sup>1</sup>, 董文艺<sup>2</sup>, 贺 彬<sup>2</sup>, 王 刚<sup>2</sup>, 杜 红<sup>1,2</sup>,  
张金松<sup>1</sup>, 马 军<sup>2</sup>, 王宝贞<sup>2</sup>

(1. 深圳市水务 <集团>有限公司, 广东 深圳 518031; 2 哈尔滨工业大学 市政环境  
工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘 要:** 为研究饮用水臭氧氧化过程中臭氧投加方式对溴酸盐生成量的影响, 采用水库水添加溴离子的配水进行烧杯试验, 比较瞬时单点投加、多点投加和连续投加臭氧时的溴酸盐生成量。结果表明: 在臭氧投加量相同和接触时间一致的条件下, 采用连续投加或多点投加时生成的溴酸盐量大大低于瞬时单点投加时生成的溴酸盐量。最后探讨了相关的机理, 提出了溴酸盐的控制对策。

**关键词:** 饮用水处理; 臭氧投加方式; 溴酸盐控制

**中图分类号:** TU991.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2005)04-0001-04

## Influence of Ozone Dosing Method on Bromate Production

LI Ji<sup>1</sup>, DONG Wen-yi<sup>2</sup>, HE Bin<sup>2</sup>, WANG Gang<sup>2</sup>, DU Hong<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Jin-song<sup>1</sup>, MA Jun<sup>2</sup>, WANG Bao-zhen<sup>2</sup>

(1. Shenzhen Water <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518031, China; 2. School of Municipal  
and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** In order to study the influence of ozone dosing methods, e.g. single point instant dosing, multi-point dosing, and continuous dosing, on bromate production during drinking water treatment by ozonation, laboratory experiments were carried out with the bromide added reservoir water. The result shows that under the condition of the same ozone dosage and contact time, use of continuous dosing or multi-point dosing method dramatically decreases the bromate production as compared to the use of single point instant dosing method. Finally, the associated mechanism was discussed and the measures for control of bromate production were also proposed.

**Key words:** drinking water treatment; ozone dosing method; bromate control

含溴离子 ( $\text{Br}^-$ ) 的原水在臭氧氧化过程中会产生溴酸盐 ( $\text{BrO}_3^-$ )<sup>[1]</sup>,  $\text{BrO}_3^-$  具有致癌和致突变性<sup>[2]</sup>。世界卫生组织建议控制饮用水中  $\text{BrO}_3^-$  最大含量为  $25 \mu\text{g/L}$ , 美国现行饮用水标准规定  $\text{BrO}_3^-$  的最大浓度为  $10 \mu\text{g/L}$ , 并将过渡为更严格的标准  $5$

$\mu\text{g/L}$ 。在含溴原水的臭氧氧化过程中, 除水质条件外, 运行条件 (如臭氧投加方式) 也是影响  $\text{BrO}_3^-$  生成量的主要因素。采用相同的臭氧投加量, 一次性投加和分次投加可能生成不同量的  $\text{BrO}_3^-$ , 因此优化臭氧投加方式可能是控制饮用水臭氧氧化过程

$\text{BrO}_3^-$  生成量的途径之一。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验在深圳大涌水厂进行。原水为来自西丽水库的水厂进水投加溴化钾溶液配制而成。原水水质见表 1。

表 1 原水水质  
Tab 1 Characteristics of raw water

| 检测项目                                                       | 数值      |
|------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{Br}^- / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$          | 211.0   |
| $\text{BrO}_3^- / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$       | <2      |
| 温度 / $^{\circ}\text{C}$                                    | 22      |
| pH                                                         | 7.68    |
| $\text{NH}_3 - \text{N} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 0.035 2 |
| 碱度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                     | 34.5    |
| $\text{UV}_{254} / \text{cm}^{-1}$                         | 0.021 5 |

1.2 试验装置

试验中的臭氧以臭氧水 (臭氧溶于水形成的含有较高浓度臭氧的水溶液) 形式投加, 以便准确控制臭氧投加量及其随时间的变化。臭氧水的制备和投加均采用自行设计的试验装置, 如图 1 所示。

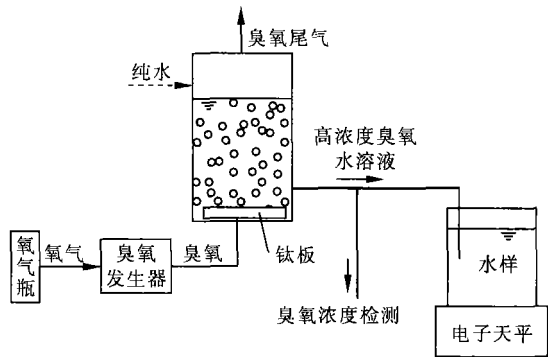


图 1 试验装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of experimental facility

纯氧经臭氧发生器生成臭氧, 通过钛板曝气方式与臭氧接触柱内的纯水接触, 尾气从接触柱顶部排放。柱内纯水从接触柱上部进入, 采用自动补给方式, 通过特殊设计的装置使接触柱内的液面始终保持恒定, 并使接触柱出流 (臭氧水) 恒定。装置运行稳定后, 臭氧接触柱可以产生恒定浓度和流量的臭氧水, 使臭氧量的投加更容易准确控制。经检测装置产生的臭氧水的臭氧浓度  $>30 \text{ mg/L}$ , 纯水冰镇后可保证臭氧浓度  $>40 \text{ mg/L}$ 。装置运行稳定后, 采用碘量法测定臭氧水的浓度 (波动范围  $<2\%$ )。

臭氧投加量的计量采用电子天平。投加臭氧水时, 将装水样的烧杯置于电子天平上, 根据臭氧水投加前后烧杯的质量变化确定臭氧水投加量, 再换算成臭氧的投加量 (臭氧水密度按  $1 \text{ g/mL}$  计)。电子天平量程为  $5 \text{ kg}$ , 精度为  $0.1 \text{ g}$ 。

1.3 研究方法

共进行了两批对比试验, 第一批为瞬时投加和连续投加的对比, 第二批为不同投加点数量时的对比。瞬时投加与生产中的单点投加是一致的; 对于烧杯试验的水样而言, 臭氧随反应时间连续均匀投加相当于生产中臭氧沿水流方向分散成无限多个点均匀投加, 连续投加是多点投加的极限情况。

第一批试验是在臭氧投加量均为  $4.0 \text{ mg/L}$  的条件下单点瞬时投加和连续投加的比较。①单点瞬时投加: 在装有  $5 \text{ L}$  原水的大烧杯中一次性加入一定体积的臭氧水, 使臭氧投加量为  $4.0 \text{ mg/L}$ , 迅速搅拌并开始计时。②连续投加: 向装有  $5 \text{ L}$  原水的大烧杯中连续均匀投加臭氧水, 从投加臭氧开始计时  $20 \text{ min}$ , 并搅拌。事先通过计算确定臭氧水均匀投加的速度, 确保在  $20 \text{ min}$  内均匀投加的臭氧总量为  $4.0 \text{ mg/L}$ 。

取样方法: 反应开始 (臭氧水投加) 后的不同时刻 ( $1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 \text{ min}$ ) 各取样  $50 \text{ mL}$ , 立即用苯酚溶液终止水样的反应, 并用氮气吹脱 ( $3 \text{ min}$ ) 水样中的残余臭氧。水样在  $4^{\circ}\text{C}$  下保存, 第二天送深圳水务集团水质检测中心检测  $\text{BrO}_3^-$  和  $\text{Br}^-$  浓度。

第二批试验采用  $1\sim5$  个投加点 (共 5 次试验) 进行比较。每次试验用大烧杯取原水  $420 \text{ mL}$ , 向其中投加  $80 \text{ mL}$  臭氧水 (臭氧投加量相当于  $4.1 \text{ mg/L}$ ), 控制反应时间为  $20 \text{ min}$ , 之后用苯酚终止水样的反应。单点投加是在  $20 \text{ min}$  反应时间的初期 ( $0 \text{ min}$ ) 一次性投加  $80 \text{ mL}$  臭氧水; 两点投加是把  $20 \text{ min}$  反应时间等分为 2 个时段, 在每个时段的初期 ( $0 \text{ min}$  和  $10 \text{ min}$ ) 各投加  $1/2$  体积  $40 \text{ mL}$  的臭氧水; 三点投加是把总反应时间等分为 3 个时段, 在每个时段的初期各投加  $1/3$  体积的臭氧水, 依此类推。采用多点投加臭氧水时应准确控制每个点的投加量, 且瞬间完成投加, 同步搅拌。

1.4 检测分析

气相和液相臭氧浓度用碘量法测定,  $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  的测定采用离子色谱法 (检测限为  $4 \mu\text{g/L}$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 单点瞬时投加和连续投加的比较

控制臭氧投加量为  $4.0 \text{ mg/L}$ , 采用瞬时投加臭氧水和连续 (20 min) 均匀投加, 原水的  $\text{BrO}_3^-$  生成量或浓度和  $\text{Br}^-$  浓度随时间的变化见图 2、3。

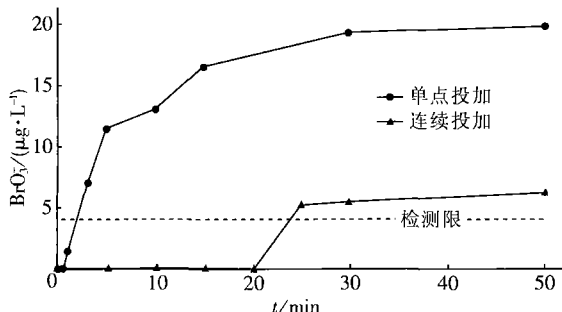


图 2 不同投加方式下  $\text{BrO}_3^-$  生成量随时间的变化

Fig 2 Variation of bromate production with reaction time for different methods of ozone dosing

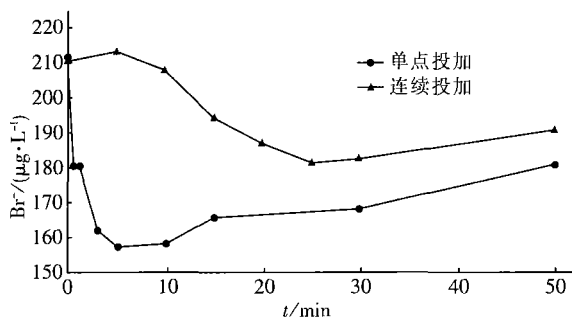


图 3 不同臭氧投加方式下  $\text{Br}^-$  随反应时间的变化

Fig 3 Variation of bromide with reaction time for different methods of ozone dosing

从图 2 可见, 瞬时投加和连续均匀投加方式下,  $\text{BrO}_3^-$  累积生成量 (浓度) 基本都在 25~30 min 时达到最高, 但两者的  $\text{BrO}_3^-$  最大生成量 (浓度值) 不同。瞬时单点投加方式下的  $\text{BrO}_3^-$  最大生成量达到  $19.5 \text{ μg/L}$ , 而在连续投加方式下的生成量仅为  $6.07 \text{ μg/L}$ , 相当于瞬间单点投加时  $\text{BrO}_3^-$  生成量的 30%, 即连续投加臭氧降低了近 70% 的  $\text{BrO}_3^-$  生成量。可见, 改变投加方式可以达到控制  $\text{BrO}_3^-$  生成量的目的。

瞬时单点投加时, 在初始的 5 min 内  $\text{BrO}_3^-$  浓度随时间呈线性增长且增速较快, 由初始的低于检测限增加到  $11.4 \text{ μg/L}$ , 接近最大浓度的 60%; 之后,  $\text{BrO}_3^-$  增长速度减缓, 至 15 min 后接近最大浓度的 85%。由于预臭氧化阶段臭氧接触时间通常为 5

min, 可见在预臭氧化时段内  $\text{BrO}_3^-$  生成速度最快。主臭氧化阶段的臭氧化接触时间较长 (通常为 10~15 min, 甚至长达 20 min), 可使大部分  $\text{BrO}_3^-$  在接触时间较长的主臭氧化阶段生成。

在连续投加方式下  $\text{BrO}_3^-$  生成速度比较缓慢, 在前 20 min 内  $\text{BrO}_3^-$  生成量均小于检测限, 在 25 min 时基本达到最大值, 此后略有上升。

由图 3 可知, 尽管两种投加方式的初始  $\text{Br}^-$  浓度一致, 但单点投加时溶液中剩余  $\text{Br}^-$  浓度始终低于连续投加时的剩余  $\text{Br}^-$  浓度, 不同投加方式时的  $\text{Br}^-$  浓度变化速度不同。在瞬时单点投加的最初 5 min 内  $\text{Br}^-$  浓度迅速降到最低值 ( $157.2 \text{ μg/L}$ ), 比初始浓度下降 25%, 然后缓慢变化, 10 min 后逐渐回升。在连续投加方式下  $\text{Br}^-$  浓度变化始终比较平缓, 反应 5 min 之后  $\text{Br}^-$  浓度才逐渐下降, 25 min 时达到最低值, 然后开始回升。可见瞬时单点投加时,  $\text{Br}^-$  与臭氧的反应速度和反应程度都大大高于连续投加的情况。瞬时单点投加时溶液  $\text{Br}^-$  浓度先降低后升高的现象, 是由于在臭氧投加后最初的几分钟内生成了大量的  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$ , 其中  $\text{OBr}^-$  既可以和臭氧反应生成溴酸盐, 又可以和有机物反应生成有机溴化物 ( $\text{TOBr}$ ), 并且稳定时间较长。当所取水样中的臭氧被苯酚终止后, 它可与有机物继续反应, 生成的有机溴化物掩蔽了  $\text{Br}^-$ , 使之不能被检出。

记  $\Sigma\text{Br}$  为溶液中的  $\text{Br}^-$  与  $\text{BrO}_3^-$  中的溴含量之和 (均以  $\text{Br}^-$  计), 两种投加方式下  $\Sigma\text{Br}$  值随反应时间的变化情况见图 4。

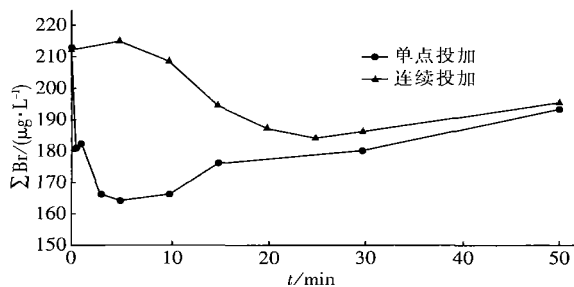


图 4 不同投加方式下  $\Sigma\text{Br}$  值随反应时间的变化

Fig 4 Variation of  $\Sigma\text{Br}$  with reaction time for different methods of ozone dosing

由图 4 可知, 随着反应时间的延长, 两种投加方式下的  $\Sigma\text{Br}$  之差逐渐减小, 至 50 min 两者的  $\Sigma\text{Br}$  值基本一致。在臭氧与  $\text{Br}^-$  的反应过程中  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  是最重要的中间产物, 就如溴元素的“蓄水

池”。反应开始后  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  不断生成,使检测到的  $\Sigma\text{Br}$  值减少;随着反应的继续,  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  分解成  $\text{Br}^-$  或继续被氧化成  $\text{BrO}_2^-$  的速率增大,使  $\Sigma\text{Br}$  浓度逐渐回升。在所取水样中加进苯酚终止反应时,则苯酚既消耗臭氧终止反应,还与  $\text{HOBr}/\text{OBr}^-$  反应生成有机溴化物。

2.2 不同投加点的比较

多点投加试验反应时间满 20 min 时终止反应,检测  $\text{BrO}_3^-$  生成量,并与单点投加时的  $\text{BrO}_3^-$  生成量相比较,结果见表 2。

表 2 不同投加点数对应的  $\text{BrO}_3^-$  生成量  
Tab 2 Bromate production corresponding to  
number of ozone dosing points

| 投加点数                                                         | 1  | 2    | 3    | 4    | 5    |
|--------------------------------------------------------------|----|------|------|------|------|
| $\text{BrO}_3^-$ 生成量 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 42 | 28   | 25   | 17   | 20   |
| 降低幅度 * / %                                                   | 0  | 33.3 | 40.5 | 59.5 | 52.4 |

注: \*以单点投加时的  $\text{BrO}_3^-$  生成量为基准。

单点投加条件下出水  $\text{BrO}_3^-$  生成量为  $42.0 \mu\text{g/L}$ ;随着投加点数的增加,  $\text{BrO}_3^-$  生成量明显降低。以单点投加时的  $\text{BrO}_3^-$  生成量为基准,两点投加可以使  $\text{BrO}_3^-$  生成量减少 1/3,是增加 1 个投加点后降低  $\text{BrO}_3^-$  生成量最显著的;在此基础上,每增加 1 个投加点,  $\text{BrO}_3^-$  生成量降低的程度随之减少,从试验中有限的投加点数对应的结果看,  $\text{BrO}_3^-$  降幅为 40%~60%。如果投加点数量继续增加,极限情况为连续投加,最多可降低 70% 的  $\text{BrO}_3^-$  生成量。在实际应用中如果综合考虑工程投资和  $\text{BrO}_3^-$  控制效果,建议采用 3~4 个投加点为佳。

2.3 分析讨论

采用多点投加臭氧,降低了臭氧在反应过程中的平均停留时间,使臭氧的  $CT$  值降低。这一方面可能导致部分难降解有机物的去除效果降低;另一方面,后期投加的臭氧可能因反应不彻底而流失,造成浪费。

采用多点投加臭氧,增加了臭氧的  $D$  值 (instantaneous ozone demand),降低了水中剩余臭氧的平均浓度,从而降低了臭氧的  $CT$  值。有研究表明<sup>[3]</sup>,在向水中投加臭氧氧化有机物的过程中,臭氧的消耗分为两个阶段:首先是快速反应阶段,这一阶段的臭氧消耗量记为  $D$  值;其次是臭氧衰减阶段,反应速度较慢,可用一级反应来模拟。当然,  $D$

值的大小还与水中有机物的含量和性质有关,对于不同的水质,多点投加对增大  $D$  值的程度不同,因此,对  $\text{BrO}_3^-$  生成量的降低程度也会有所差别。

3 结论

研究表明,臭氧投加量相同时,增加臭氧投加点的数量可以大大降低  $\text{BrO}_3^-$  生成量。以单点瞬时投加臭氧的情况为基准,采用 2 个投加点可使  $\text{BrO}_3^-$  生成量降低 1/3,采用 3 个投加点可使  $\text{BrO}_3^-$  生成量降低 40%;继续增加投加点数量,  $\text{BrO}_3^-$  生成量降低的程度减小。采用连续投加,即投加点数量无限多时,  $\text{BrO}_3^-$  生成量最多可降低 70%。在实际应用中,综合考虑工程投资和对  $\text{BrO}_3^-$  的控制效果,采用的臭氧投加点数量以 3~4 个为宜。增加臭氧投加点数量使  $\text{BrO}_3^-$  生成量降低的原因主要是缩短了臭氧的平均接触时间和降低了水中剩余臭氧的平均浓度,从而减小了臭氧与  $\text{Br}^-$  反应时的  $CT$  值。由于水质不同,水中有机物的性质和浓度差别较大,增加臭氧投加点数量对降低  $\text{BrO}_3^-$  生成量的程度也会有所差别。

参考文献:

[1] Gunton U von, Hoigne J. Bromate formation during ozonation of bromide containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions[J]. Environ Sci and Technol, 1994, 28 (7): 1234 - 1242

[2] Ono Y, Samiya I, Mohri S. Evaluation of genotoxicity of bromate ion produced during ozonation [J]. Ozone Sci Eng, 1994, 16 (5): 443 - 453

[3] Hoon-Soo Park, Tae-Mun Hwang, Joon-Wun Kang, et al. Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate [J]. Wat Res, 2001, 35 (11): 2607 - 2614

作者简介:李继 (1973 - ), 男, 湖南湘乡人, 博士, 现为深圳市水务集团有限公司和哈尔滨工业大学联合培养的在站博士后, 研究方向为饮用水深度处理。

电话: (0755) 82249433  
E - mail: lij98@tsinghua.org.cn  
收稿日期: 2004 - 12 - 30