

ZSM-5沸石削减臭氧氧化过程中的溴酸根生成量

侯 嫔¹, 张 涛², 强志民², 马 军³, 陆晓巍², 徐东耀¹

(1. 中国矿业大学<北京> 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 生态环境研究中心 饮用水科学与工程中心, 北京 100085; 3. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 分别采用超纯水、硼酸盐缓冲溶液和自来水配制含溴离子水, 考察投加不同硅铝比的 ZSM-5 沸石对臭氧氧化过程中溴酸根生成量的削减效果及机理。结果表明, 在三种不同介质中 ZSM-5 沸石对溴酸根生成量的削减效果依次为: 超纯水 > 硼酸盐缓冲溶液 > 自来水; 硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石的削减效果最好, 在硼酸盐缓冲溶液体系中, 反应 30 min 后可使溴酸根的生成量减少 66%。硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石对溴离子和溴酸根均无明显的吸附作用, 但可显著减少臭氧分解过程中的 H₂O₂ 产量, 这是其削减溴酸根生成量的主要原因。

关键词: 臭氧氧化; ZSM-5 沸石; 溴酸根生成量; 过氧化氢

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2010)07-0099-04

Reduction of Bromate Formation during Ozonation of Br⁻-containing Water by ZSM-5 Zeolite

HOU Pin¹, ZHANG Tao², QIANG Zhi-min², MA Jun³, LU Xiao-wei², XU Dong-yao¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology <Beijing>, Beijing 100083, China; 2. Drinking Water Science and Engineering Center, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Bromide-containing water was prepared by pure water, borate buffer solution and tap water, and the reduction efficiency and mechanism of bromate formation during ozonation by ZSM-5 zeolite with different Si/Al ratios were investigated. The effect of ZSM-5 zeolite on bromate formation is most effective in pure water followed by borate buffer solution and tap water. The ZSM-5 zeolite with Si/Al ratio of 300 is most effective in reducing bromate formation among the selected ZSM-5 zeolites, and the bromate formation is decreased by 66% after 30 min in borate buffer solution system. The ZSM-5 zeolite with Si/Al ratio of 300 has no adsorption effect on bromide ion and bromate. The concentration of hydrogen peroxide formed during ozone decomposition is significantly reduced, contributing to reduction of bromate formation during ozonation of bromide-containing water.

Key words: ozonation; ZSM-5 zeolite; bromate formation; hydrogen peroxide

臭氧氧化工艺已普遍用于给水处理中。沿海地区地表水中普遍含有溴离子,溴离子在臭氧氧化过程中会生成致癌的溴酸根副产物。美国环保局、欧盟及世界卫生组织都规定饮用水中溴酸根浓度不得高于0.01 mg/L,我国新实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中也新增加了溴酸根的限值为0.01 mg/L,这对采用臭氧深度处理的自来水厂无疑是个挑战。

溴酸根一旦生成就难以在常规处理工艺中被去除^[1],因此在臭氧氧化过程中减少溴酸根的生成是解决饮用水中溴酸根问题的最佳途径。当前研究较多的溴酸根削减控制方法有:加氨、加过氧化氢(H₂O₂)、降低pH、加自由基清除剂和改变臭氧投加方式等^[2,3],其中有可能在实际水厂中应用的方法是加氨^[4],但是,有研究发现加氨可能会促进高毒性含氮消毒副产物(HANs)的生成^[5,6]。所以,有必要研究其他实际可行的溴酸根削减控制方法。笔者发现ZSM-5沸石可在臭氧氧化含溴水过程中削减溴酸根的生成量,并进一步比较了几种不同硅铝比ZSM-5沸石对溴酸根生成量的削减效能,同时初步探讨了其对溴酸根生成的削减机理。

1 试验材料与方法

1.1 材料和试剂

试验用ZSM-5沸石是一种具有三维通道结构的分子筛,所选用的ZSM-5沸石的硅铝比分别为25、50、120和300,孔径为0.5 nm、粒径为3.5~4.5 μm、比表面积为380~400 m²/g。使用前用超纯水反复冲洗,于110℃下烘干。试验中所用试剂均为分析纯,所用溶液如无说明均用超纯水配制。

1.2 试验方法

臭氧由臭氧发生器产生,气源为经过硅胶柱干燥的氧气。磨口玻璃反应器内径为5 mm、高为260 mm,安置在通风橱中,臭氧通过底部的多孔砂芯布气板进入反应器,剩余尾气排空。

催化剂筛选试验:向反应器内加入400 mL、1 mg/L的KBr溶液(分别用超纯水、硼酸盐缓冲溶液及自来水配制),投加100 mg的ZSM-5沸石,然后连续通臭氧进行反应,氧气流量为5 L/min(臭氧气相浓度为19.35 mg/L)。定时取样,用氮气快速吹脱水样中剩余的臭氧,用0.45 μm混纤微滤膜过滤后进行分析。

削减机理试验:称取50 mg的ZSM-5沸石放入

250 mL锥形瓶中,依次加入10 mL硼酸盐缓冲溶液(0.2 mol/L)和200 mL含溴离子水,室温条件下磁力搅拌反应,定时取样,水样经0.45 μm混纤微滤膜过滤后进行分析。

1.3 分析项目与方法

Br⁻:离子色谱仪测定;BrO₃⁻:对水样进行柱后衍生^[7],用离子色谱仪测定,进样量为100 μL,检测限为2 μg/L;臭氧:紫外分光光度计测定;H₂O₂:参考Bader等人^[8]的测定方法;TOC:Phoenix 8000总有机碳分析仪测定;UV₂₅₄:Hach DR5000紫外分光光度计测定;总硬度:AA-6300原子吸收分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 ZSM-5沸石对溴酸根生成量的削减效能

2.1.1 超纯水体系

当超纯水中的Br⁻浓度为1 mg/L、pH值为5.82、沸石投量为250 mg/L、臭氧浓度为7.11 mg/L时,连续通臭氧反应30 min后,未投加沸石体系的溴酸根生成量高达1 431 μg/L,而投加硅铝比为25、50、120和300的ZSM-5沸石体系的溴酸根生成量分别为33、23、27和57 μg/L,相比未投加沸石体系均减少了96%以上;由于超纯水无缓冲能力,pH值也分别降为4.44、4.40、4.81和4.84。这种情况下,ZSM-5沸石削减溴酸根生成量的原因可能与溶液pH的降低有关,因为臭氧氧化过程中较低的pH有利于抑制溴酸根的生成。ZSM-5沸石本身是否有削减溴酸根生成量的能力需要进一步研究。

2.1.2 硼酸盐缓冲溶液体系

为了消除pH的影响,采用10 mmol/L的硼酸盐缓冲溶液(pH=7.36)替代超纯水进行上述试验,结果见图1。

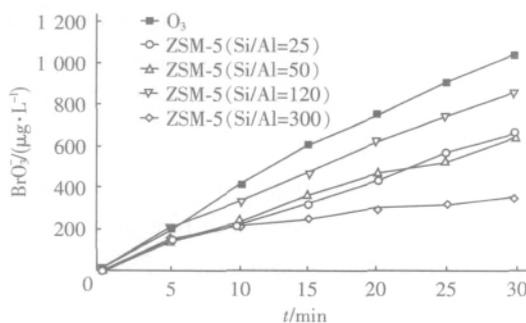


图1 硼酸盐缓冲溶液体系中溴酸根的生成量

Fig.1 Bromate formation in borate buffered water system

由图 1 可知,不同硅铝比的 ZSM-5 沸石催化臭氧氧化过程中溴酸根的生成量有明显差别。未投加沸石体系的溴酸根生成量为 1 043 $\mu\text{g}/\text{L}$,而投加硅铝比为 25、50、120 和 300 的 ZSM-5 沸石体系的溴酸根生成量分别为 669、647、852 和 356 $\mu\text{g}/\text{L}$,相比未投加沸石体系分别减少了 36%、38%、18% 和 66%。很明显,硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石对溴酸根生成量的削减效果最好。

2.1.3 自来水体系

采用自来水替代超纯水进行试验,溴酸根的生成情况见图 2。

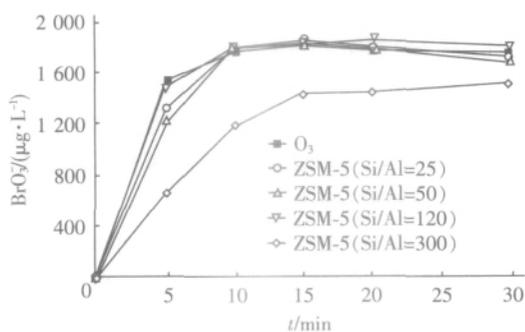


图 2 自来水体系中溴酸根的生成量

Fig. 2 Bromate formation in tap water system

由图 2 可知,与单独臭氧氧化相比,投加硅铝比为 25、50、120 的 ZSM-5 沸石催化臭氧氧化对溴酸根的生成量影响不大;而投加硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石催化臭氧氧化却非常明显地抑制了溴酸根的生成,尤其是反应前 5 min 和 10 min 的溴酸根生成量分别比单独臭氧氧化降低了 58% 和 33%。由于在自来水臭氧曝气过程中溶解性二氧化碳被吹脱出,单独臭氧氧化及沸石催化臭氧氧化过程中 pH 值都由初始的 7.4 左右升至 9.3 左右。pH 升高会使溴酸根生成量增加,另外自来水中的余氯会氧化溴离子生成 HOBr/OBr⁻,而 HOBr/OBr⁻ 是生成溴酸根的中间物质,这两个原因都会导致硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石对溴酸根生成量的削减能力下降。实际上,水厂一般都是将臭氧用于滤后深度处理或混凝前的预处理,在这些情况下 ZSM-5 沸石对溴酸根生成量的削减能力会比在含氯自来水中的要高得多。

2.2 ZSM-5 沸石对溴酸根生成的削减机理

2.2.1 对溴离子和溴酸根的吸附

在 Br⁻ 和 BrO₃⁻ 的初始浓度均为 1 mg/L、ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 投量为 250 mg/L、pH 值为 7.21

的条件下,考察 ZSM-5 沸石对 Br⁻ 和 BrO₃⁻ 的静态吸附效果。结果表明 ZSM-5 沸石对 Br⁻ 和 BrO₃⁻ 基本没有吸附效果。这说明对溴离子或溴酸根的吸附并不是 ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 削减臭氧氧化过程中溴酸根生成量的原因。

2.2.2 对臭氧浓度衰减的影响

臭氧氧化过程中溴酸根的生成是臭氧分子和羟基自由基综合作用的结果,因此臭氧和羟基自由基的浓度是影响溴酸根生成量的重要因素。考察了投加 ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 前、后,水中臭氧浓度的衰减情况。结果表明,在静态反应 17 min 内, ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 对臭氧浓度的衰减影响不大。另外,对反应前、后的 UV₂₅₄、TOC 和总硬度进行了检测,发现 ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 在削减溴酸根生成量的同时,并没有明显改变这些常规水质指标,这一结果与 ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 对水中臭氧浓度的衰减速率无明显影响一致。

2.2.3 对 H₂O₂ 产量的影响

考察了投加 ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 对臭氧氧化过程中 H₂O₂ 产量的影响,结果见图 3。

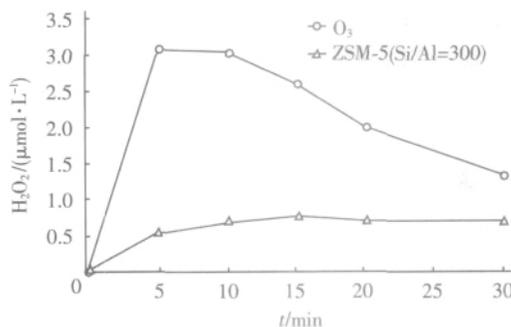


图 3 未投加和投加 ZSM-5 沸石时的 H₂O₂ 产量

Fig. 3 Formation of H₂O₂ without and with adding ZSM-5 zeolite

臭氧在水中与 OH⁻ 反应生成羟基自由基,此反应在初始阶段最显著,羟基自由基之间的复合会生成初始浓度较高的 H₂O₂^[1];随着反应时间的增加, H₂O₂ 会与水中的臭氧、羟基自由基及其他臭氧分解产生的中间自由基进一步反应,使其浓度逐渐降低。由图 3 可知, ZSM-5 沸石 (Si/Al = 300) 的存在明显减少了臭氧分解过程中 H₂O₂ 的产生或加速了其分解。在溴酸根生成过程中,投加过量的 H₂O₂ 可将次溴酸还原为溴离子,从而减少溴酸根的生成量。但是,臭氧分解过程产生的低浓度 H₂O₂ 会促进溴酸根的生成,例如 von Gunten^[9] 的研究表明,当

H_2O_2 浓度 $< 20 \mu\text{mol/L}$ 时,溴酸根的生成量会随 H_2O_2 浓度的升高而升高。在本试验中,单独臭氧氧化生成的 H_2O_2 浓度最高为 $3.1 \mu\text{mol/L}$,而 ZSM-5 沸石 ($\text{Si}/\text{Al} = 300$) 的投加显著减少了臭氧分解过程中产生的 H_2O_2 浓度,这会直接导致溴酸根生成量的明显减少。

3 结论

① 在超纯水体系统中,不同硅铝比的 ZSM-5 沸石使得臭氧氧化过程中溴酸根的生成量均减少了 96% 以上,这对纯净水或矿泉水臭氧消毒过程中削减溴酸根的产生具有重要指导意义。

② 在硼酸盐缓冲溶液体系中,不同硅铝比的 ZSM-5 沸石对臭氧氧化过程中溴酸根生成量的削减效果不同,其中硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石的削减效果最佳,连续通臭氧反应 30 min 时,可使溴酸根的生成量减少 66%。

③ 在自来水体系中,硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石对臭氧氧化过程中溴酸根的生成有一定的削减效果,当连续通臭氧反应 5 和 10 min 时,溴酸根生成量可分别减少 58% 和 33%。

④ 硅铝比为 300 的 ZSM-5 沸石会大幅度降低臭氧分解过程中的 H_2O_2 产量,这是导致臭氧氧化含溴水时溴酸根生成量显著减少的主要原因。

参考文献:

[1] von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide iodide or chlorine [J]. *Water Res*, 2003, 37(7):

1469 - 1487.

- [2] 吴清平,孟凡亚,张菊梅,等. 臭氧消毒中溴酸盐的形成、检测与控制 [J]. *中国给水排水*, 2006, 22(16): 12 - 15.
- [3] 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.
- [4] Berne F, Chasson G, Legube B. Effect of addition of ammonia on the bromate formation during ozonation [J]. *Ozone Sci Eng*, 2004, 26(3): 267 - 276.
- [5] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(4): 588 - 595.
- [6] Na C, Olson T M. Mechanism and kinetics of cyanogen chloride formation from the chlorination of glycine [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(5): 1469 - 1477.
- [7] 周益奇,王子健,许宜平,等. 柱后衍生离子色谱法同时测定瓶装水中的碘酸根、亚氯酸根和溴酸根 [J]. *色谱*, 2007, 25(3): 430 - 434.
- [8] Bader H, Sturzenegger V, Hoigné J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. *Water Res*, 1988, 22(9): 1109 - 1115.
- [9] von Gunten U, Hoigné J. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(7): 1234 - 1242.

电话: 13810975465

E-mail: houpin19851002@163.com

收稿日期: 2009 - 10 - 02

(上接第 98 页)

[2] 鲁秀国,烧婷,范俊,等. 氧化塘工艺处理规模化养猪场污水 [J]. *中国给水排水*, 2009, 25(8): 55 - 57.

[3] Sánchez E, Borja R, Travieso L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste [J]. *Bioresour Technol*, 2005, 96(3): 335 - 344.

[4] 颜智勇,吴根义,刘宇曠,等. UASB/SBR/化学混凝工艺处理养猪场废水 [J]. *中国给水排水*, 2007, 23(14): 66 - 68.

[5] 郑平,徐向阳,胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[6] 吴学蕾,陈伦强,彭永臻,等. 前置反硝化生物脱氮工艺实现亚硝酸氮积累的试验研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27(12): 2472 - 2476.

电话: (028) 85217588

E-mail: yuansb@cib.ac.cn

通讯作者: 袁世斌

收稿日期: 2009 - 10 - 03