

青草沙水库原水中的溴离子和溴酸盐生成势

卢宁¹, 黄鑫², 高乃云³, 刘洪波¹, 张东¹

(1. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444 3. 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 该文测定了青草沙水库水在蓄水期和运营初期的溴离子, 并通过小试试验初步考查了溴酸盐生成势。结果表明, 青草沙水库的长江来水含有一定浓度的溴离子(0.4~0.6 mg/L), 可通过水库蓄水予以调节。相似条件下青草沙水库水溴酸盐生成势高于黄浦江水。

关键词 青草沙 溴离子 溴酸盐 臭氧

中图分类号: TU991.1 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2011)03-0010-04

Bromonium Ion and Its Bromate Formation Potential in Raw Water of Qingcaosha Reservoir

Lu Ning¹, Huang Xin², Gao Naiyun³, Liu Hongbo¹, Zhang Dong¹

(1. Shanghai Municipal Water Resource Development and Utilization National Engineering Center Co., Ltd, Shanghai 200082, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Bromide ions level in water of Qingcaosha Reservoir was detected during impounding and operating period. Lab-scale experiment was conducted to explore bromate formation potential of raw water from Qingcaosha Reservoir. The results show that moderate level of bromide (0.4~0.6mg/L) are present in upper water from Yangtze river of Qingcaosha Reservoir. Under similar water treatment conditions, bromate formation potential of raw water from Qingcaosha reservoir is greater than that of Huangpu river water.

Key words Qingcaosha Reservoir bromoniumion bromate ozone

地表水中溴离子主要来自矿物溶解/采矿废水、冬季化雪及海水入侵。调查显示自来水中溴离子的量为 0.0147~0.2 mg/L^[1]。海水中溴离子的浓度比较高(41~71 mg/L)。因而海水入侵是淡水中溴离子的一个主要成因^[2,3]。不仅地表水, 海水入侵也是沿海地下水中溴离子较高的原因^[4]。

饮用水中 mg/L 浓度级别的溴离子对人体的不良影响很小, 相反还有益于代谢^[5]。也是矿泉水水质良好的表征。但是由于溴离子容易被氧化剂(臭氧、氯)氧化, 形成溴代有机副产物(Br-DBPs)^[6-7]和臭氧氧化后生成 BrO₃⁻^[8-10], 这就给供水造成一定威胁。紫外高级氧化与氯联用也能够氧化微量的溴离子形成溴酸根^[11-12]。所以, 水源水中溴离子的量直接影响

到后续氧化/消毒工艺的参数, 甚至工艺的选择性使用。

1 青草沙水库中的溴离子

近几年, 咸潮入侵愈发严重, 对上海市的供水调度造成威胁。在我们前期的调查中发现黄浦江水源水中出现较高浓度(>200 μg/L)的溴离子^[8]。作为迄今国际上最大的潮汐河口江心避咸蓄淡水库, 处长江口的青草沙水库水中可能会存在溴离子。本文初步调查了库区内水体溴离子分布, 并评估溴酸盐生成势。

采样点具体位置见图 1。共设 A、B 两条采样路线, A 船走水线, 负责 4#、3#、2#、6# 和 7# 站位 5 条采样垂线, B 车走陆线, 负责 0#、1#、1-1# 和 5# 站位 4 条采样垂线。其中 0# 为库区外长江原水, 作为空白比较。从库首至库尾选取若干特征地点作为采样点。5# 和 1# 点位相对库区其它点水体封闭期较长, 且分别与库区隔离。

监测分两阶段开展监测工作: 水库施工期和正常投入运营阶段。具体情况是 2009 年 1 月初合拢,

[收稿日期] 2011-03-29

[基金项目] 上海市社会发展领域重大科技项目 (09DZ1200106) ; 国家自然科学基金(50908138) ; 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-001) ; 上海市建设和交通委员会重大科研项目(重科 2008-005)

[作者简介] 卢宁(1980-), 男, 工学博士, 研究方向为水温源保护及开发利用。联系电话: 021-55218270 ; E-mail: 60work@gmail.com.



图 1 监测点位平面分布示意图
Fig.1 Layout of the Monitoring Sites

表 1 监测点位 GPS 定位表
Tab.1 Sample GPS Coordinates

常规监测点位	东经	北纬	水深/m	备注
0#	121°32'13.1"	31°29'31.1"	-	库首外长江滩
1#	121°32'39.5"	31°29'24.8"	1.3	库首三角实证区
1-1#	121°32'59.8"	31°29'27.2"	1.3	库首
2#	121°36'12.4"	31°28'59.4"	4.8	垦区北侧
3#	121°39'08.4"	31°26'19.9"	2.7	库中
4#	121°42'33.7"	31°25'05.7"	5.2	库尾
5#	121°34'31.8"	31°27'17.8"	1.5	中央沙
6#	121°36'29.5"	31°26'57.4"	8.7	垦区南侧
7#	121°34'36.3"	31°28'20.7"	1.6	垦区西侧

注：图 1 和表 1 的监测点布置由本文第一作者单位与青草沙公司、上海环科院、上勘院和同济大学共同商议并执行。表中水深为单次监测数据，不代表监测期平均水深。

5 月初闭水完成，7 月~8 月夏季持续降雨，下游闸门间或开闸排水，其它时间库区水体基本为封闭状态。2010 年 12 月底水库初步运营输水。

图 2 中可见 2010 年 6 月 30 日的取样，库外长江来水(0#)中溴离子几乎无法检测到。而主水库内(2~7# 点)溴离子大致相近(0.5~0.6 mg/L 之间)。不同蓄水区域 1-1#(库首)和 5#(中央沙)低一些。这是因为水库处于长时间的封闭状态，不与外界连

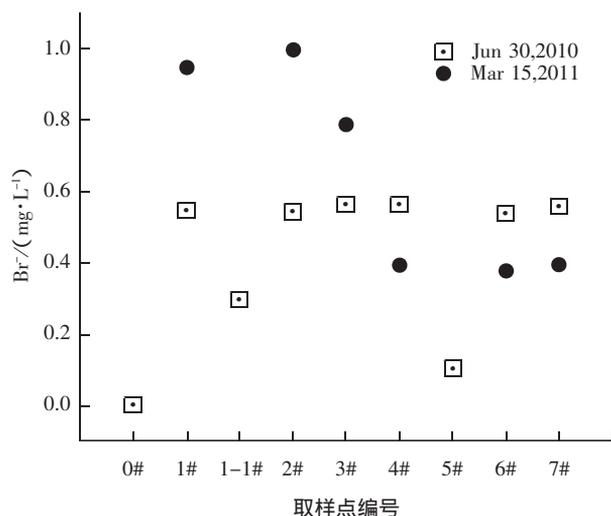


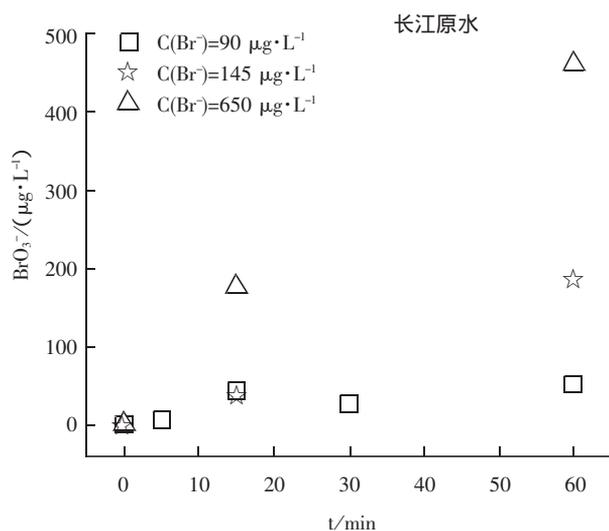
图 2 青草沙水库中的溴离子浓度
Fig.2 Bromide in Qingcaosha Reservoir

通。而在 2011 年 3 月 15 日近期的采样中，由于水库处于动态运行状态，因此，水库内不同点溴离子显现出一定的浓度梯度。所以，青草沙水库中的溴离子浓度可以通过水库蓄水在一定程度上予以调节。此外，蓄水时机也是库区中溴离子浓度的影响因素之一。

2 青草沙水库水的溴酸盐生成势

通过小试臭氧鼓泡塔试验(试验装置详见文献

[8]) ,得到青草沙水库水中溴酸盐的生成情况(图3) ,并与黄浦江原水作对比(表2) ,以确定主要影响因素 ,得到优化的臭氧投加量。根据以往研究 , BrO_3^- 的量与臭氧和时间乘积 ct (ozone exposure) 呈线性关系^[8-9]。根据不同时间点测得的臭氧值、溴酸盐得到直线 ,该直线斜率 k ($\mu\text{gBrO}_3^-/\text{min}$) 直观反映了原水中溴离子被氧化成溴酸盐的速度大小。本文中定义为溴酸盐的生成势 ,记为 $\text{BrO}_3^-(\text{FP})$ 。



注 :水中溶解臭氧浓度为 0.6~0.9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 青草沙水中溴酸盐生成情况

Fig.3 Bromate Formation in Qingcaosha Water

溴离子被氧化成溴酸盐的反应体系较为复杂。总的说来 ,在水厂常见臭氧投加量 (1.5~2 mg/L) 下 ,溴酸盐的生成势取决于竞争性反应物浓度和臭氧量 ,前者主要指有机物、氨氮和重金属。表2可见 ,长江水中的溴离子更容易被氧化成溴酸盐。0~0.15 mg/L 残余臭氧时 ,黄浦江水基本不产生溴酸盐 ;而长江水中仍会缓慢增加。但对于高浓度溴离子条件下 ,二者的 $\text{BrO}_3^-(\text{FP})$ 相差并不大。因为在低浓度臭氧时 ,臭氧量是限制因素 ,水中竞争性反应物同溴离子竞争臭氧 ,黄浦江原水中 COD_{Mn} 在 5 mg/L 左右 ,明显高于青草沙水 ,所以不会产生溴酸盐。当反应物较为充足 ,比如臭氧升高(>0.5 mg/L) 和溴离子升高(>100 $\mu\text{g}/\text{L}$) 同时出现时 ,青草沙和黄浦江水溴酸盐生成势相差不大。

臭氧量包含臭氧投加量和溶解臭氧量 2 个概念 ,前者在生产中经常使用 ,指气体臭氧的浓度 ;后者通常在试验中使用 ,一般指用靛蓝法测定的水中残余溶解臭氧。理论上 ,臭氧投加量大于溶解臭氧量 ,二者之间的差值包括两部分 ,一是臭氧的即时

表2 不同原水的 $\text{BrO}_3^-(\text{FP})$

Tab.2 The k Values of Raw Water

	溶解 O_3 量 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Br^- / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{BrO}_3^-(\text{FP})$ / $(\mu\text{gBrO}_3^-\cdot\text{min}^{-1})$	t/min
青草沙水	0~0.15		0.29	34.5
	0.25~0.4	45.0	0.42	23.8
	0.5~0.8		1.19	8.4
	0.6~0.9		1.75	5.7
	0.6~0.9	90.0	3.14	3.2
	0.6~0.9	145.0	7.35	1.4
黄浦江水	0~0.1	650.0	未检出	—
	0.4~0.7	279.0	2.45	4.1
	0.9~1.1		4.67	2.1

注 : t 以生成 BrO_3^- 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 限值所需要的时间。

分解量 ,二是臭氧与强还原性物质的快速消耗量 ,所以该值的大小取决于水质、臭氧接触池传质效率、水温等因素。需特别指出的是 ,应使用溶解臭氧量而不是臭氧投加量用作 ct (ozone exposure) 值的计算。

使用黄浦江原水的水厂预臭氧系统中臭氧投加量为 1 mg/L ,但实际检测不到残余的溶解臭氧值 ,溴酸盐也未检测出。然而同样的工艺参数换作使用青草沙原水 ,则可检测到痕量溴酸盐。

3 初步结论

综上所述 ,得到初步结论如下。

(1) 青草沙水库长江来水含有一定浓度溴离子 (0.4~0.6 mg/L) ,可通过水库蓄水予以调节。

(2) 低浓度臭氧(残余臭氧 0~0.15 mg/L) 时 ,青草沙水库水溴酸盐生成势高于黄浦江水 ;臭氧升高 (>0.5 mg/L) 和溴离子升高 (>100 $\mu\text{g}/\text{L}$) ,两者溴酸盐生成势相差不大。

参考文献

- [1] Siddiqui M, Amy G. Factors Affecting DBP Formation During Ozone - Bromide Reactions[J]. J. AWWA, 1993,85(1):63-68.
- [2] Paul P, Nicholson C B, Dillon J P, et al. Fate of disinfection by-products in groundwater during aquifer storage and recovery with reclaimed water[J]. Journal of contaminant hydrology,2005,77(2): 119-141.
- [3] Kamploti A A, Stephanou E G. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in mediterranean chlorinated drinking water[J]. Water Research, 2002,36(6):2596-2606.
- [4] Flury M, Papritz A. Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity[J]. Journal of Environmental Quality, 1993,22 (44):747-758.

(下转第 19 页)

转速测定系信号量测定,591 C 整流调速装置转速稳定精度高于 $\pm 0.01\%$,转速的微机桌面显示值虽偶有 $\pm(0.02\sim 0.03)\%$ 波动,但实际转速并无变动。取转速测定不确定度:

$$\delta_n \pm 0.05\%$$

4.4 扭矩及轴功率测定精度

JN338-200A 扭矩传感器扭矩仪经中国计量科学研究院检定,扭矩不确定度 $\delta_T = \pm 0.1\%$,则扭矩和轴功率相对误差:

$$\delta_T \pm 0.1\%$$

$$\delta_p = (\delta_T^2 + \delta_n^2)^{1/2} = \pm(0.1^2 + 0.05^2)^{1/2}\% = 0.112\%$$

4.5 泵或泵装置效率测试随机误差及总误差

泵或泵装置效率测试系统误差系上述扬程、流量、功率误差合成。

$$\delta_{\eta_0} = (\delta_H^2 + \delta_Q^2 + \delta_P^2)^{1/2}$$

由上,取 $\delta_H = \pm 0.1\%$, $\delta_Q = \pm 0.28$, $\delta_P = \pm 0.112$,由此可得效率综合系统误差

$$\delta_{\eta_0} = \pm(0.1^2 + 0.28^2 + 0.112^2)^{1/2}\% = \pm 0.318\%$$

泵站试验台试验测试中,各参数波动极小,0.95置信频率随机效率极限相对误差 δ_{η_n} 小于 $\pm 0.1\%$,因此,本次试验装置效率总相对误差控制在以下范围:

$$\delta_{\eta} = (\delta_{\eta_0}^2 + \delta_{\eta_n}^2)^{1/2} = \pm(0.318^2 + 0.1^2)^{1/2}\% = \pm 0.333\%$$

5 结论及建议

(1) 根据实际试验结果,相同叶轮不同导叶的 TJ-ZL19 和 TJ-ZL20 两个轴流泵模型装置性能接近,效率指标最大值均接近 80%;相比之下,TJ_ZL20 稍高于 TJ-ZL19。但是,受试两个模型均不能满足青草沙泵站安全运行要求:装置扬程接近 8.0 m 出现振动,8.5 m 左右即进不稳定运行区。211-80 导叶式混流泵能满足青草沙泵站安全运行要求,相比之下,211-80 原态型泵较 211-80 改制型更适用。211-80 混流泵适用性在于 ① 无明显的马鞍形区,各种叶片角度在装置扬程 9.0 m 及 9.0 m 以上均能稳定运行;② 211-80 原态泵叶片角度 -2°

时,模型装置效率最大值高于 79.5%,设计扬程 5.8 m 时处最高效率区,装置效率 79%,原型流量 34.6 m³/s,平均扬程 3.9 m 时效率装置 77.0%,原型流量 40.5 m³/s;③ 原型装置效率经换算,平均提高 3.5%左右;④ 叶片角小于 0° 全部运行范围内临界汽蚀余量不超过 10.0 m,低扬程(包括扬程 0.0 m)条件亦不至产生危害性汽蚀。建议青草沙泵站选用导叶式混流泵;就本次试验结果,建议初步设计选用原态型 211-80 混流泵模型,建议采用叶片角 -2° 作为基准叶片角度。

(2) 关于电动机功率,对照以上试验数据及性能曲线,如以原态型 211-80 混流泵叶片角 -2° 作为计算依据,最高扬程 7.1 m 时,流量 30.1 m³/s,效率 76%,轴功率 2 758 kW;以启动时最大扬程 9.5 m 计,对应流量 15.6 m³/s,效率 48.6%,轴功率 2 991 kW,如计及效率修正效果取效率为 52.5%,则轴功率为 2 769 kW。工程初步设计选配套电机容量 3 100 kW 适宜。

(3) 关于流道,经实际试验证明,课题组协助设计的进、出水流道是可行的,建议直接采用本流道或以此为基础进一步优化。

(4) 鉴于青草沙泵站规模大,工程重要,建议在本次模型选择及试验的基础上进一步安排必要的补充试验和专题研究项目,如增选其它模型对比试验研究,流道水力特性试验、优化、流动数值计算(CFD)研究,反映电气、水机、流道综合特性的泵系统启动过渡过程预测研究,虹吸管工作特性及启动挟气试验研究,流量监测研究,泵站优化运行研究等。

参考文献

- [1] 刘宁,汪易森,张纲.南水北调工程水泵模型同台测验[M].北京:中国水利水电出版社,2006,31-85.
- [2] 严登丰.泵站工程[M].北京:中国水利水电出版社,2005,363-387.
- [3] 严登丰,叶健,陈茂满,等.泵及泵装置效率表达与换算[J].排灌机械,2007(1),1-8.

(上接第 12 页)

- [5] 曾昭华,曾雪萍.地下水中溴的形成及其与人群健康的关系[J].吉林地质,2001,20(1):57-60.
- [6] 梅红,丁国际,黄鑫,等.含溴黄浦江水消毒过程中溴代三卤甲烷和卤乙酸的生成特性[J].环境科学学报,2011(待发表).
- [7] 刘波,黄志明,邵则准.二氧化氯消毒处理含溴离子水防止溴酸盐产生的研究[J].净水技术,2010,29(3):14-17.
- [8] 黄鑫,梅红,丁国际,等.含溴黄浦江水臭氧氧化过程中溴酸根的形成[J].上海大学学报(自然科学版),2010,16(5):498-502.
- [9] 卢宁,高乃云,黄鑫.黄浦江和长江原水臭氧氧化工艺中 BrO₃ 的生

成[J].湖南大学学报(自然科学版),2009,36(8):64-68.

- [10] 王祖琴,李田.含溴水臭氧氧化过程中溴酸盐的形成与控制[J].净水技术,2001,20(2):7-11.
- [11] 黄鑫,高乃云,丁国际,等.溴酸根在紫外和氯消毒联用工艺中的形成[J].土木建筑与环境工程,2010,32(6):132-136.
- [12] Huang Xin, Gao Nai-yun, Deng Yang. Bromate ions formation in dark chlorination and ultraviolet (UV)/chlorination processes for bromide-containing water[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008,20(2):246-251.