

溴酸盐生成水平判断臭氧化工艺适用性

杜红^{1,2}, 董文艺¹, 李继², 王丽³, 张金松², 王宝贞¹

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 深圳市水务 <集团> 有限公司, 广东 深圳 518031; 3 深圳市水务局, 广东 深圳 518031)

摘要: 为利用溴酸盐生成水平判断臭氧化净水工艺在深圳地区的适用性, 对该地区水库水中的溴离子浓度进行了调查, 并在此基础上开展了预臭氧化和主臭氧化工艺的溴酸盐生成量研究。结果表明, 水库水中的溴离子浓度为 $0 \sim 73 \mu\text{g/L}$ (平均为 $22 \mu\text{g/L}$), 在所调查的 55 座水库中, 90% 水库水的溴离子浓度 $< 50 \mu\text{g/L}$; 预臭氧化及主臭氧化工艺均不会使饮用水中的溴酸盐超标 ($25 \mu\text{g/L}$)。

关键词: 水库水; 臭氧化; 溴离子; 溴酸盐

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2005)08-0047-04

Evaluation on the Adaptability of Ozonation Process Based on Bromate Formation Level

DU Hong^{1,2}, DONG Wen-yi¹, LI Ji², WANG Li³, ZHANG Jin-song²,
WANG Bao-zhen¹

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2 Shenzhen Water <Group> Co. Ltd., Shenzhen 518031, China; 3 Shenzhen Water Bureau, Shenzhen 518031, China)

Abstract: In order to use the bromate formation level to evaluate the adaptability of ozonation to drinking water treatment in Shenzhen area, the concentration of bromide ion in reservoir water was investigated, and based on which, the bromate production in preozonation and ozonation process was studied. The result shows that the concentration of bromide ion in reservoir water is $0 \sim 73 \mu\text{g/L}$ ($22 \mu\text{g/L}$ in average). In 55 sets of reservoir investigated, the concentration of bromide ion in 90% reservoir water is less than $50 \mu\text{g/L}$. Both preozonation and ozonation will not cause the bromate in drinking water exceeding the standard ($25 \mu\text{g/L}$).

Key words: reservoir water; ozonation; bromide ion; bromate

含溴离子 (Br^-) 的原水在臭氧化过程中会生成具有致癌和致突变性的溴酸盐 (BrO_3^-)^[1,2]。世界卫生组织建议饮用水中溴酸盐最大含量为 $25 \mu\text{g/L}$, 美国现行饮用水标准规定溴酸盐的最大浓度为 $10 \mu\text{g/L}$, 并将过渡为更严格的 $5 \mu\text{g/L}$ 标准。

目前, 有关我国水源水中溴离子浓度分布的情况还未见报道, 溴酸盐也没有被列入国家水质标准。但即将出台的《深圳市 2015 年供水水质目标》中规定溴酸盐 $\leq 25 \mu\text{g/L}$, 使得深圳市面临着溴酸盐控制问题。因此, 掌握源水溴离子浓度及其分布规律, 研

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601120)

究和预测臭氧化净水工艺的溴酸盐生成量,对于合理选择饮用水处理工艺和采取有效措施控制溴酸盐超标具有重要意义。

1 采样与检测方法

水库水采样方法遵循《水质湖泊和水库采样技术指导》(GB/T 14581—1993),中型水库选择两个取样点(库中和库头或库尾),其他水库均选择库中一个取样点。

氨氮、碱度和 pH 等常规水质项目的检测,采用《生活饮用水标准检验法》(GB 5750—85)在大涌水厂中试基地实验室完成。溴离子(Br^-)和溴酸盐(BrO_3^-)等项目委托深圳市水务集团公司水质检测中心检测(采用离子色谱法^[3])。TOC 采用过硫酸盐紫外氧化法在 TOC 检测仪上完成。

2 溴离子浓度调查

2.1 溴离子浓度的区间分布

自 2003 年 12 月—2004 年 3 月对深圳市 55 个主要供水水库的溴离子及常规水质参数进行了取样分析。结果表明,溴离子含量最大值为 $73.3 \mu\text{g/L}$,最小值低于检测限($2 \mu\text{g/L}$),各水库的溴离子平均值为 $24.0 \mu\text{g/L}$;溴离子浓度 $<5 \mu\text{g/L}$ 及在 $15 \sim 35 \mu\text{g/L}$ 之间的水库比较集中,并以 $20 \sim 25 \mu\text{g/L}$ 的为最多。含不同溴离子浓度水库数量的累计百分比见图 1,50% 水库的溴离子含量在 $22 \mu\text{g/L}$ 以内,90% 水库的溴离子含量在 $50 \mu\text{g/L}$ 以内,溴离子含量为 $15 \sim 25 \mu\text{g/L}$ 的水库占 40%。

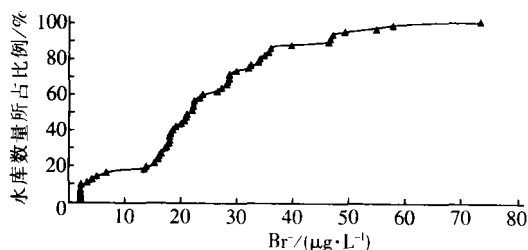


图 1 不同 Br^- 浓度值的水库数量累计比例

Fig 1 Accumulated reservoir number percentage with increase of bromide concentration

2.2 溴离子平均浓度

为准确反映城市水源水中溴离子含量的总体水平,按照各水库的供水量对其进行了加权平均:

$$[\text{Br}^-]_{\text{取}} = \frac{\sum (V_i \cdot [\text{Br}^-]_i)}{\sum V_i} \quad (1)$$

式中 V_i —— i 水库的库容

$[\text{Br}^-]_i$ —— i 水库的溴离子浓度

按式 (1) 计算得 $[\text{Br}^-]_{\text{取}} = 22.06 \mu\text{g/L}$,即按库容计算得到的加权统计值比按照水库数量算得的算术平均值略低,说明大库容水库的溴离子浓度较低。事实上深圳市最大两座水库(铁岗水库和深圳水库)的溴离子含量均低于 $20 \mu\text{g/L}$ 。

通常,美国和欧洲国家认为溴离子 $>100 \mu\text{g/L}$ 属中高浓度,而溴离子 $<50 \mu\text{g/L}$ 时则为低浓度^[4]。对照这一标准,深圳市水库水中的溴离子浓度普遍处于低浓度范围。

2.3 溴离子浓度与水质指数的关系

为研究溴离子浓度与水质的相互关系,引入水质指数(WQI)对水库水质进行定量评价。水质指数是国家水利部水环境监测评价研究中心建立的用来描述和比较水资源质量和用途的一种新型水质评价方法,水质指数值低表示水质好,反之则表示水质差。将各水库按溴离子浓度高低进行排序,并相应的水质指数值进行比较,结果表明,除苗坑和茜坑两座污染极严重的小型水库的溴离子浓度和水质指标值同属高值外,其他水库的溴离子浓度与水质指数值之间无明显联系。对溴离子浓度和水质指数值进行相关性分析,结果表明两者的相关性较差($R^2 = 0.3$),因此可认为溴离子浓度和水质指数值之间基本无相关性。

近年来,由于政府措施得力,基本完成了工业厂房从水库水源保护区的外迁,因此可以排除由工业污染造成的水库溴离子含量的差异。由于水库源水除市外引水外还包括降雨及水库周边的地面径流,故对初期雨水的溴离子浓度进行了监测,结果显示溴离子浓度低于检测限,说明降雨不是水库水中溴离子的来源。因此,农肥、农药中含溴成分的积累以及蓄水更新周期的不同,可能是造成水库溴离子浓度出现差异的原因。

3 溴离子浓度的变化

3.1 季节性变化

2003 年—2004 年对深圳大涌水厂进水(来自铁岗水库和西沥水库)中的溴离子浓度进行了检测,结果表明,溴离子浓度常年处于较低水平,但存在一定的波动,1 月—4 月的溴离子浓度明显低于其他月份。由于深圳市的水库水基本引自东江或西枝江,水源除受流域内的农肥和农药影响外,基本不受

工业污染,而在溴离子浓度偏低季节恰好雨量较少,因此可推知含溴农药、化肥被雨水冲刷后随地面径流进入河流和水库是造成溴离子浓度季节性波动的重要原因。

3.2 地区性差别

2004年6月检测了珠海市两座主要水库的溴离子浓度,结果分别为 $59 \mu\text{g/L}$ 和 $62 \mu\text{g/L}$,相当于深圳水库溴离子浓度的3倍。

有资料表明,海水中溴离子的平均浓度是 65 mg/L 。检测中发现深圳市大鹏半岛附近海水中的溴离子浓度 $> 70 \text{ mg/L}$,但深圳市区初期雨水中的溴离子浓度 $< 2 \mu\text{g/L}$,表明溴离子主要存在于大海中,而不是大气层。

3.3 咸潮的影响

近年来,咸潮影响水源水质的报道很多。例如,2003年10月—2004年5月广州市持续出现了咸潮,影响到十余个镇的供水;中山市水利局2004年1月31日发布的“每日咸情通报”显示,小隐水闸氯化物浓度高达 $4\,569 \text{ mg/L}$ 。

根据 Forchhammer 定律,尽管不同海域的降雨量、河流入海水量及海洋蒸发量存在着差异,并使海水的盐度相差较大,但其主要成分的相互比例是恒定的,即海水的溴氯比是恒定的 (3.42×10^{-3})。咸潮导致水中氯化物含量增加,同时也导致溴离子含量增加。假设由于咸潮而使得水中的氯化物含量由 250 mg/L 增加到 400 mg/L ,则溴离子浓度将增加约 $600 \mu\text{g/L}$ 。可见,咸潮对水源溴离子浓度的影响相当大。

4 溴酸盐生成量与超标风险分析

4.1 预臭氧化

控制臭氧投加量为 1.5 mg/L ,利用人工添加溴离子的原水进行试验,反应 5 min 后立即以苯酚终止反应,并测定剩余溴离子和溴酸盐生成量,结果见图2。可知,只有当初始溴离子浓度超过 $120 \mu\text{g/L}$ 时才能检测到溴酸盐的生成;当初始溴离子浓度超过 $250 \mu\text{g/L}$ 时,生成的溴酸盐约为 $10 \mu\text{g/L}$ 。这说明在试验的条件下,采用预臭氧化处理深圳市水库原水时不存在溴酸盐超标的风险。相反,对于中山、珠海等易受咸潮影响的地区,如果原水溴离子浓度大幅升高,则很可能使溴酸盐生成量超标。

一项针对美国 White River 自来水厂原水(溴离子浓度为 $25 \mu\text{g/L}$,与深圳接近)的研究结果表明,

仅在主臭氧单元能检测到溴酸盐的生成,而在预臭氧单元则未检测到溴酸盐的生成^[4]。由此可推知,对于深圳市水库溴离子平均浓度为 $22 \mu\text{g/L}$ 的情况,在常规预臭氧化工艺条件下不存在溴酸盐超标的风险。

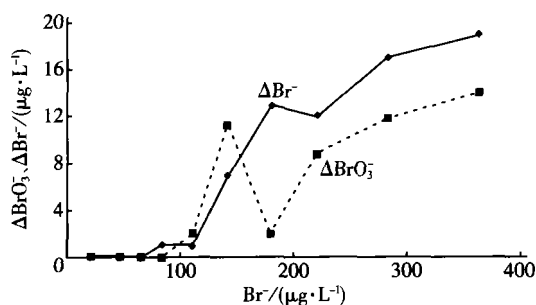


图2 溴酸盐生成量与初始溴离子浓度的关系

Fig 2 Relationship between bromate production and initial bromide concentration in pre-ozonation process

4.2 主臭氧化

将原水的初始溴离子浓度由 $73 \mu\text{g/L}$ 左右调高至 $93.5 \mu\text{g/L}$,臭氧投加量由常规的 2.5 mg/L 增加到 4.0 mg/L ,结果见图3。

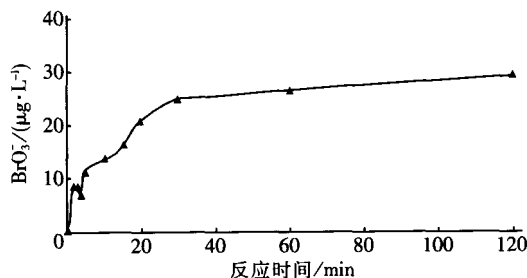


图3 主臭氧化接触时间与溴酸盐生成量的关系

Fig 3 Relationship between bromate production and reaction time in main ozonation process

由图3可知,溴酸盐生成量随接触时间的延长而增加,但 30 min 后趋于平缓。当接触时间为 15 min (即通常的主臭氧化工艺参数)时,溴酸盐生成量约为 $15 \mu\text{g/L}$,低于《深圳市2015年供水水质目标》中的溴酸盐上限。由于深圳90%水库的溴离子浓度在 $50 \mu\text{g/L}$ 以内,并且实际的主臭氧接触时间一般不超过 15 min ,故可推知深圳水库原水经主臭氧化处理后溴酸盐生成量 $< 15 \mu\text{g/L}$,对于溴离子加权平均浓度仅为 $22 \mu\text{g/L}$ 的水库原水,溴酸盐平均生成量将不会超过 $10 \mu\text{g/L}$ 。

事实上,在直接采用大涌水厂原水进行的其他臭氧化试验中一直未检测到溴酸盐生成 ($< 2.0 \mu\text{g/L}$)。可见,即使以世界卫生组织生活饮用水水质标

准第三版规定的溴酸盐最大浓度或美国现行饮用水标准规定的溴酸盐最大浓度 ($10 \mu\text{g/L}$) 为标准,对深圳特区内的两大主要供水水库 (铁岗水库和东深水库) 而言,无论采用预臭氧化工艺,还是采用主臭氧化深度处理工艺,都不存在溴酸盐超标的风险。

5 结论

深圳市水库原水中的溴离子为 $0 \sim 73 \mu\text{g/L}$,其中 90% 水库的溴离子浓度低于 $50 \mu\text{g/L}$,平均为 $22 \mu\text{g/L}$,两大主要供水水库 (铁岗水库和东深水库) 的溴离子浓度低于 $20 \mu\text{g/L}$ 。水库水的溴离子浓度与水质没有相关性,但溴离子浓度的季节性波动与季节性降雨量差别有关,说明雨水径流将地面含溴物质带入了水体。在常规的预臭氧化和主臭氧化饮用水处理工艺条件下,以深圳市水库水为原水时不会产生出厂水溴酸盐超标的风险。因此,以溴酸盐控制标准衡量臭氧化净水工艺在深圳市是适用的。但是对于水源受咸潮影响的地区而言,如果采用臭氧化净水工艺,则在咸潮季节存在出厂水溴酸盐超标的风险,建议这些地区避免采用臭氧化净水工艺,否

则应同步采取必要的溴酸盐控制措施。

参考文献:

- [1] von Gunton U, 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] 钟志雄,杜达安,梁旭霞,等. 离子色谱法测定饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11 (4): 400 - 403
- [4] Chaiket T, Singer P C, Miles A, et al. Effectiveness of coagulation, ozonation, and biofiltration in controlling DBPs[J]. J AWWA, 2002, 94 (12): 81 - 96

电话: (0755) 82137993 82127089

E-mail: duhong@waterchina.com

收稿日期: 2005 - 03 - 28

· 会讯 ·

'2005全国水处理技术研讨会征文通知

中国化工学会工业水处理专业委员会拟于 2005 年秋季召开“'2005 全国水处理技术研讨会暨第 25 届年会”。为了开好这次会议,特征集以下内容的论文,欢迎踊跃投稿。

国内外水处理技术进展、产业化和市场动态,以及发展趋势的专论与综述。

国内外涉及水处理范畴的处理方法,各种药剂、设备、仪器与在线监测等方面的研究进展和成果的专题报告。

水处理科学管理、合理用水的实践经验总结。

海水利用、中水回用等新技术的国内外研究与应用现状和展望。

论文内容要充实并具有一定的“新颖性”,对专题研究的关键或突破性进展应有适当表述,特别是对新型药剂品种应阐明化合物或聚合物类型,不可只用代号描述。文章格式、参考文献标注等均按正式期刊出版物要求,并使用法定计量单位。

征文截止日期: 2005 年 9 月 15 日,此前提交电子邮件至: kyan@iwchina.org

联系人: 纪永亮 康艳,电话: 022 - 26689332, 26689329, 传真: 022 - 26512113。

请作者务必在征文截止日期之前提交电子邮件和论文样稿,以便组织审定和编辑会议论文集。来稿请注明详细通信地址、电话、传真和电子信箱。

中国化工学会工业水处理专业委员会

2005 年 5 月 30 日