

含溴水臭氧化过程中各溴类物质的生成和分布

王欢¹, 刘冬梅¹, 赵志伟¹, 崔福义¹, 朱琦^{1,2}

(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. 黑龙江大学 化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)

摘要: 为寻求控制各溴类副产物生成的有效途径, 研究了含溴水在臭氧化过程中, Br^- 质量浓度和臭氧投量综合作用对溴酸盐(BrO_3^-)和溴代三卤甲烷生成势(THMFP-Br)生成量的影响, 以及臭氧投量和臭氧接触时间对 THMFP-Br、 BrO_3^- 、总有机溴(TOBr)等溴类物质分布的影响. 结果表明, 不同 Br^- 质量浓度下臭氧对 THMFP-Br 均有去除效果, 低 Br^- 质量浓度水中臭氧投量高时才有 BrO_3^- 生成. 臭氧投量对 TOBr 中溴元素占初始 Br^- 比例影响显著, 而对 THMFP-Br 影响不大. 臭氧化时间延长使 BrO_3^- 生成量增加, TOBr 减少.

关键词: 溴; 臭氧; 溴代三卤甲烷生成势; 溴酸盐

中图分类号: TU991.2; X131.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)10-1591-05

Formation and distribution of bromine species during ozonation in filtered surface water containing bromide

WANG Huan¹, LIU Dong-mei¹, ZHAO Zhi-wei¹, CUI Fu-yi¹, ZHU Qi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, mei18@hit.edu.cn; 2. School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: To investigate the effects of bromide concentration and ozone dosage on the formation of brominated trihalomethane formation potential (THMFP-Br) and BrO_3^- in ozonation, the effects of ozone dosage and reaction time on the distribution of bromide species were studied. The results show that THMFP-Br can be removed by ozone in water with different bromide concentrations. In low bromide concentration, BrO_3^- is formed only in high ozone dosage. Ozone dosage has great influence on the amount of total organic bromine (TOBr) on the percent conversion of Br^- , but has no obvious effect on THMFP-Br. The generated BrO_3^- increases and the amount of TOBr decreases with the extended reaction time of ozonation.

Key words: bromide; ozone; brominated trihalomethane formation potential; bromate

天然水体中 Br^- 的质量浓度范围是 0.01 ~ 1.00 mg/L. 自然过程, 如海水侵入地下含水层; 人类活动, 如开采钾矿、使用溴甲烷类农药及排放含溴化物废水等都可能使水体中 Br^- 含量升高^[1]. 当给水深度处理中采用臭氧工艺时, Br^- 经

臭氧化后会生成很多溴类副产物. 臭氧首先氧化 Br^- 生成中间产物 HOBr/OBr^- , 一方面 OBr^- 继续被臭氧化生成无机溴化物 BrO_3^- ; 另一方面 HOBr 直接氧化水体中的天然有机物(NOM)生成包括溴醇、溴代丙酮、溴乙酸及一些尚未确定的有机溴化物, 统称为总有机溴化物(TO-Br)^[2-3]. 溴代三卤甲烷生成势(THMFP-Br)也是有机溴化物中的一类, 用来表征在一定氯化条件下水中能够与氯反应生成溴代三氯甲烷(THM-Br)的有机物总量, 包括 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 .

收稿日期: 2009-07-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50808052); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题(2010TS08); 哈尔滨市科技创新人才研究专项基金资助项目(2010RFLXS008).

作者简介: 王欢(1982—), 女, 博士研究生;

崔福义(1958—), 男, 教授, 博士生导师.

在臭氧化过程中, NOM 与臭氧及 NOM 与 HOBr/OBr⁻ 的反应速率比臭氧与 Br⁻ 及臭氧与 HOBr/OBr⁻ 的反应速率快^[2,4], 所以与生成 BrO₃⁻ 相比, 水中先生成 THMFP - Br 等有机溴化物. 虽然水中存在 THMFP - Br 也同样产生危害, 但其毒性远小于 BrO₃⁻^[5]. 那么可以考虑选取适宜的臭氧化条件促使反应向生成 TOBr 方向进行, 以减少 BrO₃⁻ 的生成, 使水中生成的总体溴类物质的毒性最小. 国外较早地对臭氧化、氯化过程中 Br⁻ 的分配关系方面开展了大量的研究^[5-6], 而国内关于臭氧化过程中溴类物质的变化及分布变化规律研究较少. 本研究试图了解臭氧化对各溴类副产物生成量的影响及各溴类物质之间分布变化规律, 以寻求控制各溴类副产物生成的有效途径.

1 试 验

1.1 水样与试剂

试验用水为哈尔滨自来水公司绍和水厂滤后水. 该厂工艺为松花江水经聚合铝铁混凝及活化硅酸絮凝后进入斜板沉淀池, 出水经均质石英砂滤料过滤. 滤后水送到实验室经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后测得各项水质参数: COD_{Mn} 2.42 mg/L、TOC 2.54 mg/L、UV₂₅₄ 0.063 cm⁻¹、Br⁻ 8 μg/L、pH 7.11、NH₃ - N 1.23 mg/L.

1.2 实验方法

将滤后水置于 3 L 反应器中, 通过投加 KBr 来模拟不同 Br⁻ 质量浓度水体. 臭氧化试验为静态小试试验. 臭氧试验结束后取水样测定 Br⁻、BrO₃⁻、HOBr/OBr⁻、BrO₂⁻. 再取水样放置于 40 mL 带聚四氟乙烯盖棕色瓶中加入氯. 在恒温培养箱下避光反应一段时间后加硫代硫酸钠终止反应. 取样预处理后测定三卤甲烷生成量. 通常用三卤甲烷生成势 (Trihalomethanes Formation Potential, THMFP) 变化来反应三卤甲烷前体物质的变化. 本实验确定的三卤甲烷生成势是指加入起始有效氯质量浓度 20 mg/L, pH 值为 7, 20 °C 条件下反应 48 h 后三卤甲烷生成量. 引入溴代因子 $n(\text{Br})$ 表征 THMFP 中溴代程度. 它是无量纲因数, n 值越大说明溴的取代程度越高^[7], 计算方法如下:

$$n(\text{Br}) = \frac{c(\text{CHBrCl}_2\text{FP}) + 2c(\text{CHBr}_2\text{ClFP}) + 3c(\text{CHBr}_3\text{FP})}{c(\text{THMFP})} \quad (0 \leq n \leq 3).$$

1.3 分析方法

DOC 由岛津 TOC 测定仪测定 (TOCVPH

型) 臭氧由干燥纯氧制得, 臭氧发生器为哈尔滨久久电化学工程技术有限公司 DHX - SS - 1G 型. Br⁻、BrO₂⁻、BrO₃⁻ 测定采用 Dionex 公司 ICS - 3000 离子色谱仪 (恒温电导检测器, 检测池温度 30 °C, Ion Pac AS19 高容量阴离子分析柱, EG40 淋洗液发生器, 淋洗液为 30 mmol/L KOH); HOBr/OBr⁻ 测定采用碘量法. THMs 的测定方法按照 EPA551.1, 采用气相色谱 Agilent 7890N Series, 毛细管进样口温度: 240 °C; ECD 检测器温度: 300 °C. 升温程序: 初始温度 35 °C, 保持 5 min, 以 30 °C/min 的速度上升至 100 °C, 保持 3 min, 分流比为 5:1.

2 结果与讨论

2.1 Br⁻ 质量浓度和臭氧投量对各溴类副产物生成的影响

Br⁻ 和 NOM 在特定的氯化条件下形成 THMFP - Br, THMFP - Br 的生成依赖于 [Br⁻]: [Cl⁻], 对于固定加氯量来说, THMFP - Br 生成量取决于水中 Br⁻ 质量浓度. 图 1(a) 显示随 Br⁻ 质量浓度增加 3 种 THMFP - Br 均明显增加, 且 3 种形态 THMFP - Br 生成量关系为: CHBrCl₂PF > CHBr₂ClPF > CHBr₃PF, 而 CHCl₃FP 逐渐降低. 当 [Br⁻] = 2 mg/L 时所生成的 THMFP 主要以溴代为主 (占总量的 63.8%). 溴代因子 $n(\text{Br})$ 与 Br⁻ 质量浓度呈良好的线性关系, 随 Br⁻ 质量浓度增加, $n(\text{Br})$ 从 0.34 增加到 1.04.

图 1(b) 为臭氧投量 2 mg/mg DOC, 臭氧接触时间 $t = 15$ min 的条件下, Br⁻ 质量浓度对 BrO₃⁻ 及 THMFP - Br 生成的影响. 可以看出, 当 [Br⁻] < 0.2 mg/L 时, BrO₃⁻ 的生成量很小, 维持在很低的水平, 主要是因为有机物优先与 HOBr/OBr⁻ 反应生成 THMFP, 消耗大量的中间产物 HOBr/OBr⁻, 抑制 BrO₃⁻ 的生成. Br⁻ 质量浓度在 0.5 ~ 1.0 mg/L 时, BrO₃⁻ 生成量有所增加. [Br⁻] = 2 mg/L 时, Br⁻ 相对过量, 基本全部被氧化成 HOBr/OBr⁻, 使得 BrO₃⁻ 增长迅速, [Br⁻] = 2 mg/L 与 [Br⁻] = 1 mg/L 相比, BrO₃⁻ 生成量增加 2 倍.

图 1(c) 是比较通入臭氧前后不同 Br⁻ 质量浓度下 4 种 THMFP 的去除率. 由于水质之间的差异, 为了使研究更具普遍性, 用 Br⁻/DOC 表征 Br⁻ 质量浓度. 结果表明在臭氧投量为 2 mg/mg DOC 不同 Br⁻ 质量浓度下 CHCl₃PF 去除率均为负值, 说明臭氧对其无去除作用, 反而使其生成

量增加. 臭氧对 CHBr_2ClFP 和 CHBrCl_2FP 有良好的去除效果; 臭氧对 CHBr_3FP 去除率很低且基本保持恒定. 不同 Br^- 质量浓度范围 4 种 THMFP 变化趋势各不相同, 但总体上 $0.08 < \text{Br}^-/\text{DOC} < 0.6$ 阶段溴代 THMFP 去除率的降低伴随着氯代 THMFP 增加率的提高; $\text{Br}^-/\text{DOC} > 0.6$ 阶段与之相反. TTHMFP 是溴代 THMFP 和氯代 THMFP 的累加, 结果只有 $\text{Br}^-/\text{DOC} > 0.6$ 时臭氧化对 TTHMFP 才有去除效果.

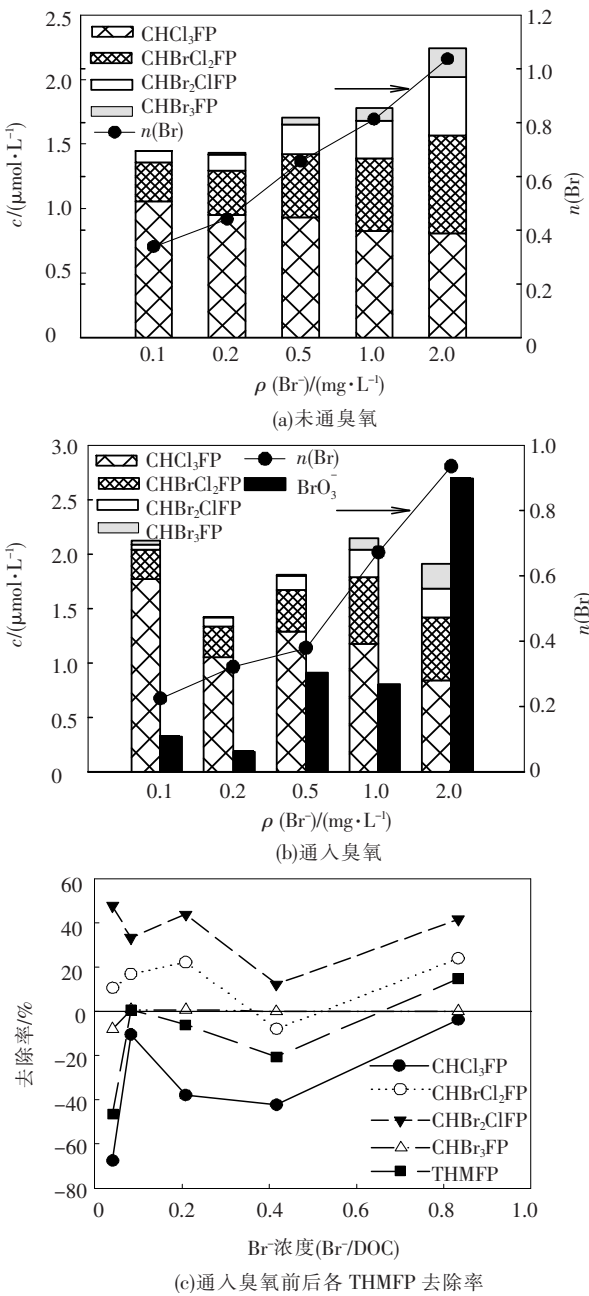


图 1 Br^- 质量浓度对各溴类副产物生成的影响

进一步考察臭氧投量对 Br^- 质量浓度分别为 0.1 mg/L 和 1 mg/L 的两种水中 THMFP - Br 和 BrO_3^- 生成的影响. 如图 2 所示, $[\text{Br}^-] = 0.1 \text{ mg/L}$ 水中, 随臭氧投量的增加, CHCl_3FP 生成量逐渐

升高. 相对于 THMFP - Br 所占总 THMFP 比例下降, 使得 $n(\text{Br})$ 从 0.14 降到 0.038; 在 $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 水中, 由于 Br^- 的增加使 THMFP 的溴代程度有所提高, 但 $n(\text{Br})$ 受臭氧投量影响不大, 始终在 0.5 左右平缓变化. 而对比两种 Br^- 质量浓度下溴代因子 $n(\text{Br})$ 相差数倍, 所以, Br^- 质量浓度对三卤甲烷生成势溴代程度的影响大于臭氧投量对其的影响. $[\text{Br}^-] = 0.1 \text{ mg/L}$ 水中, 臭氧投量高时才有 BrO_3^- 生成; $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 水中, BrO_3^- 随臭氧投量增加呈稳步上升趋势, 从 $0.28 \mu\text{mol/L}$ 增加到 $1.6 \mu\text{mol/L}$, 增加 4.7 倍. 所以, 控制水中 Br^- 质量浓度是控制 BrO_3^- 生成的首要途径, 其次在 Br^- 质量浓度较低情况下, 控制臭氧投量低于 1.5 mg/mg DOC 可以有效地减少 BrO_3^- 生成.

对比图 2 (a)、(b) 中 THMFP 的变化可知, 总体上低臭氧投量下, $[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$ 水中生成更多 THMFP; 随着臭氧投量增加, 两种 Br^- 质量浓度水中 THMFP 生成量相当. 臭氧投量继续增加, $[\text{Br}^-] = 0.1 \text{ mg/L}$ 水中 THMFP 生成量反而更高. 所以不要忽视低 Br^- 质量浓度的水体, 控制其臭氧投量低于 2 mg/mg DOC , 使 THMFP 的生成量最低.

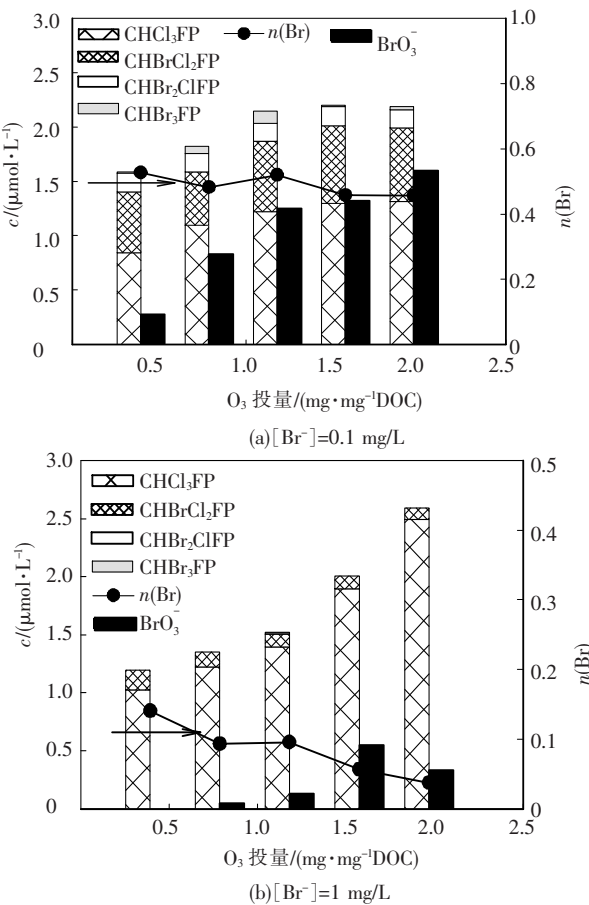


图 2 臭氧投量对各溴类副产物生成的影响

2.2 臭氧投量对各溴类物质分布的影响

臭氧氧化 Br^- 生成 BrO_3^- , TOBr 代表总有机溴, 包括 THMFP-Br. 考察不同臭氧投量下各溴类物质中溴元素分别占初始 Br^- ($[\text{Br}^-] = 1 \text{ mg/L}$) 的百分比, 其计算方法如下^[5, 8]:

THMFP-Br 占 Br^- 百分比 =

$$[\text{THMFP-Br 中 Br}^-] / [\text{Br}^-] \times 100(\%) = (0.487 \times [\text{CHCl}_2\text{BrFP}] + 0.767 \times [\text{CHClBr}_2\text{FP}] + 0.949 \times [\text{CHBr}_3\text{FP}]) / [\text{Br}^-] \times 100(\%).$$

BrO_3^- 占 Br^- 百分比 =

$$[\text{BrO}_3^- \text{ 中 Br}^-] / [\text{Br}^-] \times 100(\%) = 0.625 \times [\text{BrO}_3^-] / [\text{Br}^-] \times 100(\%).$$

TOBr 占 Br^- 百分比 = $[\text{TOBr}] / [\text{Br}^-] \times 100(\%)$.

这里的 TOBr 没有检测, 使用 (Siddiqui) TO-Br^[9] 模型来估计其生成量,

$$\rho(\text{TOBr}) = 0.9\rho(\text{DOC})^{-1.07}(\text{pH})^{-1.05} \cdot$$

$$\rho(\text{O}_3)^{0.766}\rho(\text{Br}^-)^{1.53}(\text{temp})^{1.927}.$$

式中 temp 为反应温度 ($^{\circ}\text{C}$).

由图 3 可知, TOBr 的生成量受臭氧投量影响显著, 随臭氧投量的增加, TOBr 占 Br^- 比例从 13.6% 增加到 46.7%, 而 THMFP-Br 占 Br^- 的比例变化不大, 保持在 8% 左右, 说明生成 TOBr 和 THMFP-Br 的有机物结构和种类有差异. 初始 Br^- 转化成 BrO_3^- 的比例从 2.2% 增加到 12.8%.

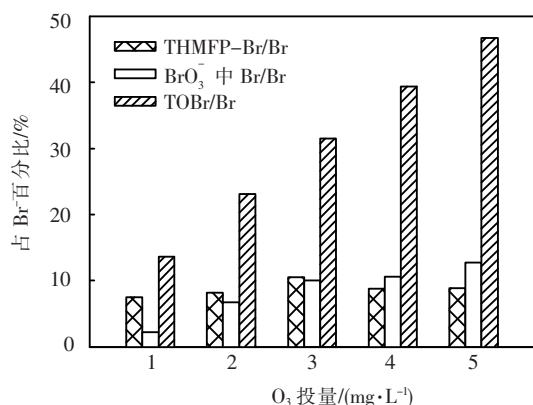


图 3 臭氧投量对各溴类物质分布影响

2.3 臭氧接触时间对各溴类物质分布的影响

图 4 考察的是 $[\text{Br}^-] = 0.5 \text{ mg/L}$, 臭氧投量 1.5 mg/mg DOC 条件下, 臭氧接触时间对各溴类副产物及中间产物分布的影响. 可以看出, 随臭氧接触时间的增加, 水中剩余 Br^- 、 HBrO/BrO^- 、 TO-Br 逐渐降低, BrO_2^- 和 BrO_3^- 逐渐升高, 且 BrO_2^- 增加幅度大于 BrO_3^- .

分析原因, TOBr 是通过 HOBr 和臭氧及 $\cdot\text{OH}$ 竞争与 NOM 反应而生成. 随着臭氧化时间延长, 臭氧衰减及 HOBr 的消耗均抑制 TOBr 的生成. $\text{BrO} \cdot$

自由基不稳定, 极易分解生成 BrO_2^- , BrO_2^- 会很快和臭氧反应生成 BrO_3^- , 所以 BrO_2^- 增加促进了 BrO_3^- 的生成. 有研究表明, $\text{pK}_a(\text{HOBr}) = 8.8 \sim 9.0$ 时, BrO^- 和 HOBr 达到平衡, 在典型的饮用水条件 ($\text{pH} = 6.5 \sim 8.0$) 下, HOBr/OBr^- 的平衡倾向 HO-Br, 所以弱碱性条件更容易生成 TOBr ^[1, 10]. 适当控制 pH 值, HOBr 可能在 BrO_3^- 和 TOBr 生成之间存在一个交替转换过程. 所以减少 BrO_3^- 生成量可以考虑控制 pH 值在弱碱性条件下, 使 Br^- 在水中以 TOBr 的形式存在.

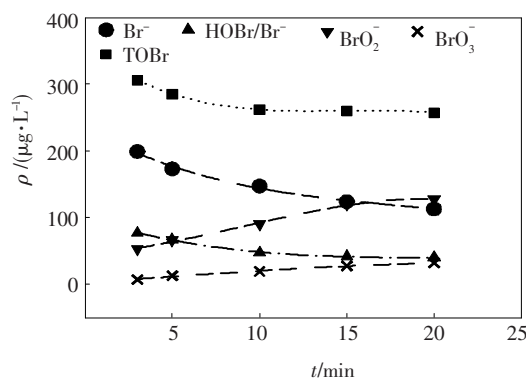


图 4 臭氧氧化后各溴类物质随时间的变化关系

4 结 论

1) 臭氧投量和滤后水中 Br^- 质量浓度综合作用影响各溴类副产物的生成. 不同 Br^- 质量浓度下臭氧对 THMFP-Br 均有去除效果. 控制水中 Br^- 质量浓度是控制 BrO_3^- 生成的首要途径. 其次在 Br^- 质量浓度较低情况下, 控制臭氧投量低于 1.5 mg/mg DOC 可以有效地减少 BrO_3^- 生成.

2) 低 Br^- 质量浓度水中臭氧投量高时才有 BrO_3^- 生成. 说明 Br^- 质量浓度和臭氧投量均存在临界质量浓度, 只有高于临界质量浓度才能有 BrO_3^- 生成. 臭氧投量对 TOBr 占初始 Br^- 比例影响显著, 而对 THMFP-Br 影响不大.

3) 延长臭氧化时间使 BrO_3^- 生成量增加, TO-Br 减少. 且 BrO_3^- 及 TOBr 存在形式与 pH 值有关. 选择合适的 pH 值控制 BrO_3^- 及 TOBr 的生成关系还有待进一步研究.

参考文献:

- [1] GUNTEN U V. 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] 王祖琴, 李田. 含溴水臭氧化过程中溴酸盐的形成与控制 [J]. 净水技术, 2001, 20(2): 7-11.

- [3] 王晓昌. 臭氧处理的副产物[J]. 给水排水, 1998, 24(12): 75–77.
- [4] UYAK V, TOROZ I. Investigation of bromide ion effects on disinfection by – product formation and speciation in an Istanbul water supply [J]. J Hazard Mater, 2007, 149(2): 445–451.
- [5] SOHN J, AMY G. Bromide ion incorporation into brominated disinfection by – products [J]. Water, Air, Oil Pollut, 2006, 174(1/4): 265–277.
- [6] KIM H S, YAMADA H. The removal of estrogenic activity and control of brominated by – products during ozonation of secondary effluents [J]. Water Res, 2007, 41(7): 1441–1446.
- [7] CHANG E E. Effect of bromide and ammonia on the formation of ozonation and chlorination by – products [J]. Pract Period Hazard, Toxic, Radioact, Waste Manag, 2008, 12(2): 79–85.
- [8] HUA G, RECKHOW D. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(9): 3309–3315.
- [9] SOHN J, AMY G. Disinfectant decay and disinfection by – products formation model development: Chlorination and ozonation by – products [J]. Water Res, 2004, 38(10): 2461–2478.
- [10] 黄鑫, 高乃云, 卢宁. BrO_3^- 等溴类物质在长江水氯化过程中的形成 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(6): 803–810.

(编辑 刘 彤)

(上接第 1585 页)

- [8] GIRI R R, OZAKI H, TAKANAMI R, *et al.* Heterogeneous photocatalytic ozonation of 2, 4 – D in dilute aqueous solution with TiO_2 fiber [J]. Water Science & Technology, 2008, 58(1): 207–216.
- [9] SANDRA G M, RENATO S F, NELSON D. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes [J]. Chemosphere, 2000, 40: 369–373.
- [10] LI L S, ZHANG P Y, ZHU W P, *et al.* Comparison of O_3 – BAC, UV/O_3 – BAC and $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ – BAC process for removing organic pollutants in second effluents [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 171: 149–155.
- [11] WOLD A. Photocatalytic properties of TiO_2 [J]. Chem Mater, 1993, 5: 280–283.
- [12] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69–96.
- [13] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000, 1: 1–21.
- [14] MATTHEWS R W, MCEVOY S R. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near – UV illuminated titanium dioxide [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992, 64: 231–246.
- [15] HARRSTRICK A, KUT M O, HEINZLE E. TiO_2 – assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 817–824.
- [16] POZZO R L, GIOMBI J L, BALTANÁS M A, *et al.* The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports [J]. Catal Today, 2000, 62: 175–187.
- [17] KANKI T, HAMASAKI S, SANO N, *et al.* Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO_2 – coated ceramic particles [J]. Chem Eng J, 2005, 108: 155–160.
- [18] MATSUMURA T, NOSHIROYA D, TOKUMURA M, *et al.* Simplified model for the hydrodynamics and reaction kinetics in a gas – liquid – solid three – phase fluidized – bed photocatalytic reactor: Degradation of o – Cresol with immobilized TiO_2 [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 2637–2647.
- [19] NAM W, KIM J, HAN G. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three – phase fluidized bed reactor [J]. Chemosphere, 2002, 47: 1019–1024.
- [20] SNCHEZ L, PERAL J, DOMÈNECH X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 19(1): 59–65.

(编辑 刘 彤)