DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.020

感潮珠江原水臭氧氧化副产物 BrO, 预测模型的建立*

胡 冰 吴纯德** 张之琳 胡彩霞 梁佳莉 梁国建 刘吕刚

(华南理工大学环境与能源学院,广州,510006)

摘 要 以珠江流域西江中山段的感潮原水为对象,模拟其臭氧预处理、常规处理和臭氧活性炭处理,考察原 水预、主臭氧对应投加量时溴酸盐生成情况,构建了预、主臭氧溴酸盐生成经验预测模型.结果表明,在预臭氧 过程中,高的 DOC、O₃及 Br⁻浓度,会增加溴酸盐的生成量,升高 pH,提高 NH₃-N 及 IC 有利于抑制溴酸盐的形成;在主臭氧过程中,升高 pH,提高 O₃及 Br⁻浓度,会增加溴酸盐的生成量,而高的 DOC、NH₃-N 及 IC 会降低 溴酸盐的形成风险.所建模型预测实际水样,发现预、主臭氧预测模型预测误差分别为 33.72% 和 13.22%. 关键词 饮用水, BrO₃⁻,模型,臭氧.

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中明确要求,饮用水中的 BrO₃ 含量不得高于 10 μg·L^{-1[1]}.由于珠江下游与南海相连,枯水期海水倒灌、咸潮上溯,原水中 Cl⁻浓度升高.另根据 Colin Neal 等人^[2-3]的研究表明,Br⁻与 Cl⁻浓度在不同的水环境中呈高度正相关关系.倘若此类水源经臭氧处理,势必存在溴酸盐等臭氧氧化副产物^[4]的超标风险.因此,珠江流域感潮原水臭氧氧化生产溴酸盐的风险评估尤为重要,建立此类原水臭氧氧化副产物溴酸盐生成预测模型对采用臭氧深度处理的水厂生产具有指导意义.

目前相关模型主要分两种:经验模型和动力学模型.由于臭氧化副产物生成过程十分复杂,发生的 反应非常多,建立动力学模型相对困难.所以对臭氧化副产物生成的经验模型的研究较多,且主要集中 在溴酸盐生成模型的建立上.在过去近40年中,饮用水中溴酸盐消毒副产物生成的预测模型层出不穷. 这些模型描述了不同环境下,各种水质参数和工艺参数对消毒副产物生成的影响,并给出了相关的动力 学参数.Ozekin^[5]、Song^[6]、Siddiqui^[7]和 Tyrovola 等人^[8]建立的溴酸盐预测模型比较具有代表性.对于感 潮珠江水质全流程处理(臭氧预处理+常规处理+臭氧活性炭处理)臭氧氧化副产物预测模型未见公 开报道.

本研究以珠江流域西江中山段的感潮原水水质为对象,模拟饮用水全流程处理,考察预、主臭氧投加量溴酸盐生成的情况,构建了预、主臭氧溴酸盐生成经验预测模型,以便为臭氧在此类水质的工程应 用对溴酸盐副产物的控制提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 水样制备

选择珠江流域受感潮影响的西江中山段^[9]取水点的原水进行试验.考虑感潮影响程度,在其上游和 下游取水改变其海水影响程度.又考虑水质其它指标影响,在本次取水的水样中添加一定量的硫酸铵和 腐殖酸,分别改变水样中氨氮和 COD_{Mn}的浓度,得到9个水样,测试其原水水质主要指标.

1.2 实验方法

模拟饮用水全流程处理包括:原水→预臭氧→混凝→沉淀→砂滤→主臭氧→活性炭→出水.其中预 臭氧和主臭氧过程在试验装置为自制的2.0 L柱状玻璃反应器内进行,如图1所示.实验中臭氧由氧气

²⁰¹³年2月26日收稿.

^{*}国家水体污染控制与治理重大专项资助(2009ZX07423-003);国家自然科学基金项目(51078148)资助.

^{* *} 通讯联系人, Tel:13650771078;E-mail:ppchdwu@scut.edu.cn

源臭氧发生器发生,臭氧水浓度通过改变通入反应器的臭氧气体流量来调整.为使臭氧能迅速溶解,反应器底部进气口布有砂芯曝气头,并同时采用磁力搅拌器快速搅拌.反应器设有一个取样口,尾气通过 2%的 KI 溶液吸收后排向空气中. 混凝沉淀过程实验在 ZRY-6 六联搅拌仪上进行. 每次取水样1000 mL 用于实验,加入 30 mg·L⁻¹硫酸铝作混凝剂,先采用 200 r·min⁻¹快速搅拌 2 min,再采用50 r·min⁻¹絮 凝搅拌 10 min,最后静置沉淀 30 min;砂滤和活性炭过滤实验分别在两根�0.05 m×1.0 m 的砂柱和活性炭柱上进行,滤速控制在 8.0—10 m·h⁻¹. 砂和活性炭粒径分别为 0.9—1.2 mm 和 1.0—2.5 mm. 共进行了 9 组小试序批试验. 测试原水经过预臭氧处理、混凝、沉淀、砂滤后主要水质指标包括 Cl⁻浓度、Br⁻浓度、DOC、NH₃-N、pH、IC(无机碳,以 mg·L⁻¹ CaCO₃计)等,同时测试预臭氧后和主臭氧活性炭后溴酸盐生成浓度.





1.3 实验仪器和设备

Dionex ICS-1000 型离子色谱;UV2000 紫外可见光分光光度计;HF-3 型臭氧发生器;78-1 型恒温磁力搅拌器;雷磁 pHS-3C 型 pH 计;Liqui TOC 总有机碳分析仪;ZR4-6 混凝试验搅拌机;KQ-100VDE 型超声波清洗器;DS5X 多参数水质分析仪等.

1.4 分析方法

水中臭氧浓度用 UV2000 型紫外-可见光分光光度计测定.

应用离子色谱法对样品中的 BrO₃⁻和 Br⁻进行测定,所用测试仪器为 Dionex ICS-1000 型离子色谱 仪.测试过程所采用的色谱条件: IonPac AS23 型分析柱(250 mm × 4 mm)和 IonPac AG23 型保护柱 (50 mm × 4 mm),淋洗液为 0.8 mmol·L⁻¹ NaHCO₃和 4.5 mmol·L⁻¹Na₂CO₃组成的混合淋洗液,流速 1 mL·min⁻¹,进样量为 200 μ L. 试验过程中所用淋洗液和再生液试剂均为优级纯试剂,配制溶液时均使 用 Milli-Q 超纯水(电阻率≤18.2 MΩ·cm)^[10].

1.5 预测模型的建立方法

溴酸盐的生成是受原水水质和臭氧投加量等共同影响的.为了简化数据处理,更好地说明各个因素 在臭氧氧化副产物生成过程中的影响大小,可应用对因变量和自变量同时进行对数转换得到多元线性 方程的方法建立溴酸盐生成的经验预测模型.其中,因变量(Y)是溴酸盐的生成量,自变量(X_i)是水质 参数和臭氧投加量.模型可通过运行 Matlab 等数学软件得到.

2 结果与讨论

2.1 建立经验模型

感潮原水水质见表 1. 从表 1 可以看出,所选择水质指标的浓度范围为: 1. 98 ≤ DOC(mg·L⁻¹) ≤ 3. 77; 0.95 ≤ NH₃-N(mg·L⁻¹) ≤ 2. 38; 5. 95 ≤ pH ≤ 8. 30; 51. 2 ≤ Br⁻(μ g·L⁻¹) ≤ 278. 0; 5. 6 ≤ IC(mg·L⁻¹)≤17.6; 20.1≤Cl⁻(mg·L⁻¹)≤88. 1, *T* = (29 ± 1) ℃. 从表 2 可以看出,感潮原水经过臭氧 预处理、常规处理和臭氧活性炭处理后臭氧副产物溴酸盐浓度超过"饮用水中的 BrO₃ 含量不得高于

10 μg·L⁻¹"的国家标准,存在饮用安全风险.

考虑本实验对感潮原水中 Br⁻与 Cl⁻进行了相关性研究,发现珠江三角洲受感潮影响的水源中 Br⁻与 Cl⁻浓度存在正比关系([Br⁻]=3.3888[Cl⁻]-7.0844, R^2 =0.9295).在建立溴酸盐生成经验预测 模型过程中排除 Cl⁻浓度,考虑 Br⁻浓度、DOC、NH₃-N、pH、O₃、IC 等指标为影响溴酸盐生成的重要因 素.利用表 1 中 1—8 组水样数据建立预臭氧氧化副产物溴酸盐预测模型,而主臭氧后第 1 组水样的 BrO₃⁻浓度小于 2 μ g·L⁻¹,低于仪器检测限,故利用表 2 中 2—8 组水样数据建立主臭氧氧化副产物溴酸 盐的预测模型;用第 9 组水样进行验证.

Table 1 water quality, ozone doses and bromate formation during preozonation process											
水样号	Cl - /	Br - /	лH	NH ₃ -N/	DOC/	IC/	03/	BrO ₃ -/			
	$(mg \cdot L^{-1})$	$(\mu g \cdot L^{-1})$	pm	$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(\mu g \boldsymbol{\cdot} L^{-1})$			
1	20.1	51.2	6.18	1.24	2.30	16.7	0.5	2.09			
2	21.1	51.5	7.01	2.38	3.77	13.2	1.0	4.02			
3	50.9	149.0	6.14	1.56	2.38	6.7	1.0	4.54			
4	49.7	151.0	7.08	1.71	2.3	13.1	1.5	3.32			
5	49.3	146.0	7.99	0.95	2.05	16.2	0.5	3.49			
6	87.3	278.0	5.95	1.64	2.37	5.6	1.5	12.07			
7	88.1	277.0	7.35	1.27	2.10	14.7	0.5	2.79			
8	86.5	275.0	8.30	1.14	1.98	17.6	1.0	5.07			
9	21.0	60.6	7.82	1.78	3.19	16.7	1.5	实际值 5.42 预测值 7.25			

表1 感潮原水水质、预臭氧单元臭氧浓度及溴酸盐生成情况

表2 砂滤后水质、主臭氧单元臭氧浓度和溴酸盐生成情况及活性炭后溴酸盐残留情况

Table 2 Water quality characteristics after sand filter process, ozone doses and bromate generated during

postozonation process, and residual bromate after granular actirated carbon (GAC) process											
水样号	Cl - /	Br - /	рН	$\rm NH_3$ -N/	DOC/	IC/	03/	${\rm BrO_3^-/(\mu g \cdot L^{-1})}$			
	$(mg \cdot L^{-1})$	$(\mu g \boldsymbol{\cdot} L^{-1})$		$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(\mathrm{mg}\!\cdot\!\mathrm{L}^{-1})$	主臭氧后	活性炭后		
1	26.07	50.34	7.16	0.59	0.026	6.35	1.5	1.04	0.00		
2	20.5	34.93	7.50	0.95	1.37	13.00	2.0	14.17	1.92		
3	52.06	137.6	7.01	1.10	1.29	7.20	2.5	28.88	11.2		
4	41.75	127.4	7.53	1.17	0.94	14.30	1.5	32.90	7.0		
5	38.62	102.4	7.70	0.43	1.10	14.80	2.0	37.63	16.3		
6	91.93	253.2	7.08	1.46	1.37	5.60	2.0	31.33	29.2		
7	65.06	180.1	7.56	0.62	1.15	13.70	2.5	61.27	30.8		
8	60.92	171.0	7.50	0.65	1.20	15.62	1.5	40.43	19.6		
9	50.9	149	6.14	1.56	2.38	6.7	1.0	实际值 24.85 预测值 21.57	1.57		

预臭氧单元溴酸盐生成经验预测模型:

 $BrO_{3}^{-} = 10^{-0.53} (Br^{-})^{1.04} (pH)^{-3.93} (NH_{3}-N)^{-4.55} (DOC)^{6.70} (IC)^{-0.49} (O_{3})^{1.31}$ (1) 主臭氧单元溴酸盐生成经验预测模型:

$$BrO_{3}^{-} = 10^{-2.21} (Br^{-})^{0.71} (pH)^{1.58} (NH_{3}-N)^{-0.04} (DOC)^{-0.29} (IC)^{-0.60} (O_{3})^{0.84}$$
(2)

2.2 预、主臭氧单元溴酸盐预测模型的权重分析

由预臭氧过程中溴酸盐生成预测模型式(1)可知,影响溴酸盐生成各因素的权重排列如下:

 $\mathrm{DOC} > \mathrm{NH_3}\text{-}\mathrm{N} > \mathrm{pH} > \mathrm{O_3} > \mathrm{Br^-} > \mathrm{IC}$

正因子权重排列如下:

$$DOC > O_3 > Br$$

负因子权重排列如下:

$$NH_3-N > pH > IC$$

就预测模型式(1)判断,在本研究水质指标的浓度范围内,预臭氧过程中,DOC、O₃及 Br⁻等指标浓 度高,溴酸盐的生成会多;而 NH₃-N、pH 及 IC 等指标高,溴酸盐的生成浓度会低. 由式(2)在主臭氧过程中影响溴酸盐生成各因素权重排列如下:

 $\rm pH > O_3 > Br^- > IC > DOC > NH_3-N$

正因子权重排列如下:

$$pH > O_3 > Br$$

负因子权重排列如下:

$IC > DOC > NH_3-N$

在主臭氧氧化过程中,原水的 Br⁻浓度高,pH 大,或增加 O₃投加量,溴酸盐会生成更多,而砂滤后水 中 IC、DOC 及 NH₃-N 等指标浓度高,会降低溴酸盐的形成风险.

2.3 模型评估与预测分析

在预、主臭氧预测模型中,O₃和 Br⁻的指数都为正,这与 Ozekin^[5]、Siddiqui^[7]等建立的模型及调研 的文献^[11-13]一致.说明 O₃投加量增大、Br⁻浓度越高,BrO₃⁻超标风险也越大.另外,主臭氧单元 O₃和 Br⁻与 BrO₃⁻生成量的相关性更加明显.本实验模型中指标 IC 是指水中的无机碳浓度,体现水中碱度. IC 所对应的指数为负值,与 Song 等人^[6]建立的模型存在差异,目前关于碱度对 BrO₃⁻生成影响的报道 相对较少且结论存在争议^[13].此外,NH₃-N 的指数在预、主臭氧 BrO₃⁻预测模型中都表现为负值,即 NH₃ 能抑制水中溴酸盐生成.一般研究也表明 NH₃对溴酸盐生成的影响为负影响^[14-16],但也有相关研究^[17] 发现其对溴酸盐生成在一定范围内起抑制作用,但若保持足够的臭氧投量和反应时间,BrO₃⁻不会有明 显减少,故在主臭氧溴酸盐预测模型中 NH₃-N 的权重变小.

从式(1)和(2)还可以看出,pH及 DOC 对 BrO₃⁻ 生成的促进或抑制作用表现不一致. 在预臭氧溴酸盐预测模型中,pH 的指数都为负,而主臭氧溴酸盐预测模型中却为正,在 Ozekin^[5]、Siddiqui^[7]等建立的模型中也出现了 pH 的指数有正有负的情况. 一般认为,pH 升高时 HOBr/OBr⁻比例降低,OBr⁻与·OH 反应形成·OBr 的速率[4.5×10° L·(mol·s)⁻¹]约为 HOBr[2×10° L·(mol·s)⁻¹]的2倍. 同时在碱性条件下 O₃自分解加快,·OH浓度升高,因此 BrO₃⁻生成速度增加^[12-13]. 故认为 pH 升高对溴酸盐生成的影响为正影响,而模型中 pH 对应指数出现了负值,这可能是因为水中 O₃分解过快,而·OH被其它与其反应速率更快的物质消耗所致. 在 Ozekin^[5]、Song^[6]等人建立的溴酸盐预测模型中,有机物指标 DOC 的指数大多数都为负值,说明有机物对溴酸盐生成的影响大多数情况是负影响,但本实验建立的预臭氧溴酸盐预测模型中 DOC 的指数却是正值,Siddiqui^[7]建立的模型表明当接触时间在 0 至 1 h 时,DOC 的指数是正值. 说明有机物对溴酸盐生成的影响并不总是负影响,这或许还与有机物的结构及组成有关. 当然,这些指数的正负差异很大可能由建模方法和样本数量有关.

实验以第9号水样作为验证,预测数据如表1和表2.发现9号水样通过预臭氧溴酸盐生成预测模型,即式(1)预测的BrO₃⁻量误差为33.72%;而通过主臭氧溴酸盐生成预测模型,即式(2)预测的BrO₃⁻量误差为13.22%.预臭氧溴酸盐生成预测模型误差较大的原因可能是:原水水质组分很复杂,氧化还原物种类比较多,浓度还很高,特别悬浮胶体、颗粒物,带来很多不确定因素.而主臭氧溴酸盐生成预测模型中水质是常规处理砂滤后出水,含杂质浓度低.另外,一些指标也不能很好地反映出某一类物质的指标,如COD_{Mn}只能代表一定条件下能被KMnO₄氧化的还原物质的量,而实际上O₃可以氧化大部分有机物.可见,本研究建立溴酸盐预测模型对珠江流域感潮原水臭氧处理副产物溴酸盐的风险评估对具有一定的局限性.

3 结论

(1)本实验模拟了珠江流域感潮原水经过臭氧预处理,常规处理和臭氧活性炭处理后臭氧副产物 溴酸盐可能存在超标风险.

(2)建立的预、主臭氧单元溴酸盐生成经验预测模型的结果说明了水质指标和运行指标对溴酸盐 生成的重要性.在本研究水质指标的浓度范围内,预臭氧过程中,高的 DOC、O₃及 Br⁻浓度,会增加溴酸 盐的生成量,升高 pH、提高 NH₃-N 及 IC 有利于抑制溴酸盐的形成;在主臭氧过程中,高的 pH、O₃及 Br⁻ 浓度会增加溴酸盐的生成,而 DOC、NH3-N 及 IC 越高,生成的溴酸盐越少.

(3) 对于预测水样,通过预臭氧溴酸盐预测模型预测的 BrO₃ 量误差为 33.72%,而通过主臭氧溴酸 预测模型预测的 BrO₃ 量误差为 13.22%.

(4)由于各地水质污染程度各不相同,原水中有机物结构组成千变万化,臭氧处理过程也极其复杂,实际中溴酸盐生成经验预测模型对于溴酸盐的风险评估存在局限性.

- [1] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S]. 2006
- [2] Neal C, Neal Mt, Hughes S, et al. Bromine and bromide in rainfall, cloud, stream and groundwater in the Plynlimon Area of Mid Wales
 [J]. Hydrol Earth Syst Sci, 2007, 11(1):301-312
- [3] 陈国光, 童俊, 朱慧峰, 等. 高溴离子原水深度处理溴酸盐的控制与对策[J]. 给水排水, 2012, 38(3):20-22
- [4] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特性与毒性[J]. 环境化学,2011,30(1): 20-33
- [5] Ozekin K,. Modelling bromate formation during ozonation and assessing its control[D]. University of Colorado, USA, 1994
- [6] Song RG, Donohoe C, Minear R, et al. Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters[J], Water Res, 1996, 30(5):1161-1168
- [7] Siddiqui M, Amy G, Ozekin K, et al. Empirically and theoretically based models for predicting brominated ozonated by-products [J].
 Ozone: Sci Eng 1994;16:157-178
- [8] Tyrovola K Diamadopoulos E. Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece [J]. Desalination, 2005, 176: 201-209
- [9] 罗琳,陈举,杨威,等. 2007—2008 年冬季珠江三角洲强咸潮事件[J]. 热带海洋学报, 2010, 29(6);22-28
- [10] 刘勇建,牟世芬.离子色谱法在测定饮用水中痕量溴酸盐标准方法中的应用[J].环境化学,2002,21(2):203-204
- [11] 何茹,鲁金凤,马军,等. 臭氧催化氧化控制溴酸盐生成效能与机理[J]. 环境科学,2008,29(1):99-103
- [12] 刘利兵, 庞月红, 钱和,等. 饮用水臭氧消毒副产物——溴酸盐产生机理及影响因素研究进展[J]. 南水北调与水利科技, 2010,8 (3);52-54
- [13] 鲁金凤,张勇,王艺,等. 溴酸盐的形成机制与控制方法研究进展[J]. 水处理技术, 2010,36(11):5-10
- [14] Peter J, Simon A P, Rosie S. Modeling bromate formation during ozonation [J]. Ozone: Sci & Eng, 2007, 29: 429-442
- [15] Kazi Z A H, Kevin C B, Christopher M M. Numerical simulation of bromate formation during ozonation of bromide [J]. J Environ Eng, 2003, 129(11):991-998
- [16] 杨宏伟,孙利利,吕森,等.H₂O₂/O₃高级氧化工艺控制黄河水中溴酸盐生成[J].清华大学学报(自然科学版),2012,52(2): 211-215
- [17] 李继, 董文艺, 贺彬. 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):8-11

Modeling of bromate formation during ozonation process of surface water in the Pearl River Basin affected by seawater intrusion

HU Bing WU Chunde* ZHANG Zhilin HU Caixia LIANG Jiali

LIANG Guojian LIU Lyugang

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

ABSTRACT

In this study, by selecting the raw water of Xijiang Zhongshan section of the Pearl River Basin affected by seawater intrusion and simulating the processes of preozonation, general treatment, postozonation and GAC, the bromate formation of different ozone dosages and modeling of bromate formation during preozonation and later ozonation process was studied. The results show that during preozonation process, high concentrations of DOC, O₃ and Br⁻ in raw water, lead to more generation of bromate, while pH,NH₃-N and IC can suppress bromate formation under cetain conditions. During postozonation process, bromate concentration increases increases of pH value, ozone and bromine concentration, but high concentrations of DOC, NH₃-N and IC reduce the risk of the bromate formation. For predicting water samples, the forecast errors of the formation modelings during preozonation process and later qzonation process are 33.72% and 13.22%, respectively.

Keywords: drinking water, bromate, modeling, ozonation.