



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202211169

中图分类号 X703

文献标识码 A

刘梦稳, 席佳欣, 徐自强, 等. 臭氧混凝耦合体系中  $H_2O_2$  对溴酸盐生成的抑制效果及相关机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1225-1233.  
[LIU Mengwen, XI Jiaxin, XU Ziqiang, et al. Inhibitory effect and mechanism of bromate formation by  $H_2O_2$  in the hybrid ozonation-coagulation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1225-1233.]

## 臭氧混凝耦合体系中 $H_2O_2$ 对溴酸盐生成的抑制效果及相关机理

刘梦稳<sup>1</sup>, 席佳欣<sup>2,3</sup>, 徐自强<sup>2,3</sup>, 左绘雯<sup>1</sup>, 宋吉娜<sup>4</sup>, 金鑫<sup>5</sup>, 金鹏康<sup>1,5,✉</sup>, 王晓昌<sup>1</sup>

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 西安 710018; 3. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710018; 4. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038; 5. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049

**摘要** 探究了臭氧混凝耦合体系 (hybrid ozonation-coagulation, HOC) 中  $H_2O_2$  对溴酸盐消毒副产物 ( $BrO_3^-$ ) 的抑制效能, 明确了  $BrO_3^-$  的主要生成途径和  $H_2O_2$  对  $BrO_3^-$  生成的抑制原理。结果表明, 当  $n(H_2O_2):n(O_3) > 0.5$  时,  $H_2O_2$  能有效延缓  $BrO_3^-$  的生成。当臭氧投加量为  $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $n(H_2O_2):n(O_3) = 2$  时, 能有效的将  $BrO_3^-$  生成量控制在  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下。通过对  $BrO_3^-$  生成贡献率和  $Br^-$  消耗动力学的分析, 臭氧直接氧化是 HOC 工艺中  $BrO_3^-$  生成的主要途径, 贡献率维持在 80% 以上。在  $H_2O_2$  抑制条件下,  $\cdot OH$  间接氧化贡献率有所提高, 但臭氧直接氧化仍然是 HOC 工艺中  $BrO_3^-$  生成的主要途径, 贡献率在 60% 以上。在  $H_2O_2$  抑制条件下,  $Br^-$  的消耗反应为先慢速后快速, 前期慢速反应阶段  $Br^-$  的氧化过程被抑制, 后期快速反应阶段中残余  $H_2O_2$  的存在减少了体系中活性氧物质的浓度, 进而有效抑制了  $BrO_3^-$  的生成。

**关键词** 臭氧混凝耦合工艺 (HOC); 溴酸盐; 消毒副产物; 动力学分析

臭氧混凝耦合工艺 (hybrid ozonation-coagulation, HOC) 是基于传统污水深度处理工艺“混凝-沉淀-过滤”处理流程长、溶解性有机物去除效果差的问题提出并构建的, 具有臭氧氧化与混凝同时进行、溶解性有机物去除率高的特点<sup>[1-3]</sup>。然而在进行高  $Br^-$  浓度废水处理时, 例如工业盐水、肥料废水等<sup>[4-5]</sup>, HOC 工艺中的臭氧和由于臭氧与混凝剂的互促增效反应产生的  $\cdot OH$ <sup>[6]</sup> 会将  $Br^-$  氧化为潜在致癌物质溴酸盐 ( $BrO_3^-$ )<sup>[7-9]</sup>, 而我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 规定, 饮用水中  $BrO_3^-$  含量不能高于  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

近年来, 臭氧氧化过程的  $BrO_3^-$  消毒副产物的控制方法受到国内外相关研究领域学者的广泛重视<sup>[10-13]</sup>。在臭氧氧化体系中,  $BrO_3^-$  的生成途径主要分为 2 种<sup>[14-15]</sup>: 臭氧直接氧化和  $\cdot OH$  间接氧化, 2 种氧化途径均伴随着中间产物  $HBrO/BrO^-$  的生成, 因此,  $HBrO/BrO^-$  的继续氧化是控制  $Br^-$  转化为  $BrO_3^-$  的重要限制反应<sup>[16]</sup>。而有研究表明,  $H_2O_2$  能通过与  $HBrO/BrO^-$  反应阻碍其继续氧化为  $BrO_3^-$ , 从而有效地延缓溴酸盐消毒副产物的生成<sup>[13]</sup>。此外,  $H_2O_2$  能加速臭氧分解生成  $\cdot OH$ , 控制  $BrO_3^-$  生成的同时可提高有机物的去除效果, 但  $\cdot OH$  的间接氧化也会促进  $BrO_3^-$  的生成<sup>[11,17]</sup>。目前 HOC 工艺

收稿日期: 2022-11-29; 录用日期: 2023-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52170052, 52070151, 51908177); 陕西省重点研发计划项目 (2021ZDLSF05-06); 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2021022)

第一作者: 刘梦稳 (2000—), 女, 硕士研究生, 1443781143@qq.com; ✉通信作者: 金鹏康 (1974—), 男, 博士, 教授, pkjin@xjtu.edu.cn

中  $\text{H}_2\text{O}_2$  控制下的溴酸盐消毒副产物的抑制效能尚未探讨, 抑制原理也有待进一步探究。

基于以上研究结果, 本研究探究在不同臭氧投加量下 HOC 工艺的有机物处理效果和  $\text{BrO}_3^-$  生成情况, 考察  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对 HOC 工艺中  $\text{BrO}_3^-$  生成的抑制效能, 通过对  $\text{BrO}_3^-$  生成贡献率和  $\text{Br}^-$  消耗动力学的分析, 明确 HOC 体系中  $\text{BrO}_3^-$  的主要生成途径和  $\text{H}_2\text{O}_2$  抑制原理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用水

实验用水为外加  $\text{KBr}$  ( $\text{Br}^-$  质量浓度为  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的二级出水, 二级出水来自西安某城市污水处理厂的二沉池, 主要水质指标参数如下: pH 为  $7.56\pm 0.23$ , TOC 为  $(5.43\pm 1.66) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Br}^-$  为  $(117\pm 8) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.2 实验方法与装置

饱和臭氧水制备装置和 HOC 反应装置如图 1 所示, 由气体流量计控制氧气源臭氧发生器 (济南三康, SK-CFQ-3P) 的出口流量为  $16 \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ , 整个装置在  $0\sim 4^\circ\text{C}$  的水浴温度下持续曝气 2 h 后臭氧达饱和状态, 本研究所投加的臭氧质量浓度为  $4.5$ 、 $8.0$ 、 $11.3 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。HOC 实验在外加  $\text{Br}^-$  的  $100 \text{mL}$  二级出水中进行, 混凝剂  $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的投加量为  $15 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验前使用  $0.2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的磷酸缓冲溶液和  $1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液调节 pH 在  $7\pm 0.2$  左右, 然后加入混凝剂快搅  $1 \text{min}$  (转速  $300 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 饱和臭氧水和过氧化氢 ( $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{O}_3)=0$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ ) 在快搅结束后迅速加入体系, 继而慢搅  $25 \text{min}$  (转速  $100 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 取不同反应时间的水样进行总有机碳 (TOC)、溴离子 ( $\text{Br}^-$ )、溴酸根 ( $\text{BrO}_3^-$ )、次溴酸 ( $\text{HBrO}/\text{BrO}^-$ ) 等指标的测定。

在探究 HOC 体系中  $\text{BrO}_3^-$  的生成贡献率时, 取不同反应时间的水样经  $0.45 \mu\text{m}$  滤头过滤后快速

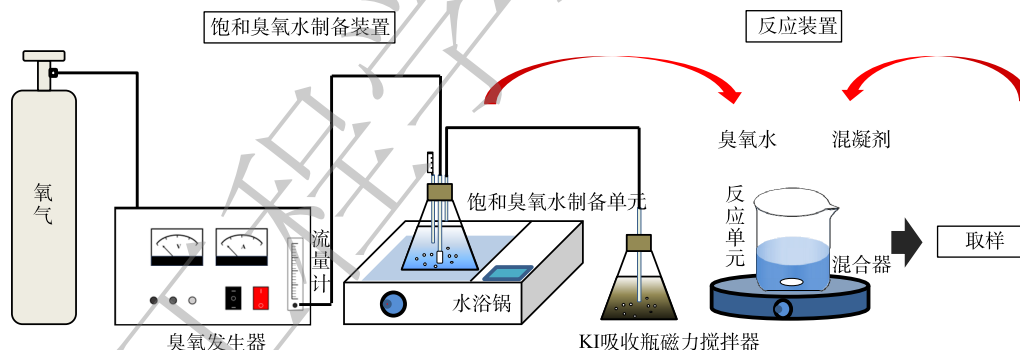


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

测定臭氧质量浓度。由于对氯苯甲酸 (pCBA) 与  $\cdot\text{OH}$  的反应速率  $k_{\text{OH,pCBA}}=5.0\times 10^9 \text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  远高于与  $\text{O}_3$  的反应速率  $k_{\text{O}_3,\text{pCBA}}<0.15 \text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ <sup>[18]</sup>, 因此采用 pCBA 作为  $\cdot\text{OH}$  的探针间接测定  $\cdot\text{OH}$  的浓度。实验前向反应体系中加入  $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 pCBA, 水样中 pCBA 的浓度测定前使用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  淬灭  $\cdot\text{OH}$ 。

### 1.3 分析测试方法

样品经  $0.45 \mu\text{m}$  滤头过滤、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化、 $\text{N}_2$  吹脱  $3 \text{min}$  处理后, 使用岛津 TOC-V<sub>CPH</sub> 分析仪测定 TOC。饱和臭氧水质量浓度采用靛蓝比色法测定<sup>[19]</sup>, 气态臭氧采用碘量法测定<sup>[20]</sup>。 $\text{Br}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  的质量浓度由热电阴离子色谱 (ICS-1100 Dionex) 测定, 色谱柱为 Dionex IonPacTM AS23 ( $4\times 250 \text{mm}$ )。样品经固相萃取装置进行预处理: 首先使用 Bond Elut-C18 小柱去除有机物; 再使用 Dionex OnGuard™ II Ag/H 小柱去除过渡金属离子和氯离子。 $\text{HBrO}/\text{BrO}^-$  的质量浓度由苯酚衍生法测定<sup>[21]</sup>, 样品在

pH 为 3、70 °C 的水浴条件下与苯酚反应 1 h, 反应后使用高效液相色谱法测定 4-溴苯酚的质量浓度<sup>[22]</sup>。·OH 浓度由 pCBA 探针法间接测定, pCBA 浓度采用高效液相色谱法测定<sup>[23]</sup>。

#### 1.4 数据分析方法

$R_{ct}$  为某段时间内·OH 暴露量与 O<sub>3</sub> 暴露量的比值(式(1))<sup>[24]</sup>,  $R_{ct}$  值通过式(2)计算。HOC 体系中臭氧直接氧化和·OH 间接氧化对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的贡献  $f(O_3)$  和  $f(\cdot OH)$  由式(3)~(5)<sup>[25-26]</sup> 计算。

$$R_{ct} = \frac{\int C(\cdot OH)dt}{\int C(O_3)dt} \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C(pCBA)}{C(pCBA)_0}\right) = -R_{ct}k_{OH,pCBA} \int C(O_3)dt \quad (2)$$

式中:  $C(\cdot OH)$  为·OH 的浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $C(O_3)$  为 O<sub>3</sub> 的浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $C(pCBA)_0$  和  $C(pCBA)$  分别为 pCBA 的初始浓度和反应后浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $k_{OH,pCBA}$  为 pCBA 与·OH 的反应速率常数, 5.0×10<sup>9</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>。

$$f_{Br^-,OH} = \frac{k_{Br^-,OH}C(Br^-)C(\cdot OH)}{k_{Br^-,OH}C(Br^-)C(\cdot OH)+k_{Br^-,O_3}C(Br^-)C(O_3)} \quad (3)$$

$$f_{Br^-,OH} = \frac{1.1 \times 10^9 R_{ct}}{160 + 1.1 \times 10^9 R_{ct}} \quad (4)$$

$$f_{Br^-,O_3} = 1 - f_{Br^-,OH} \quad (5)$$

式中:  $f_{Br^-,OH}$  为·OH 间接氧化的贡献率  $f(\cdot OH)$ ;  $f_{Br^-,O_3}$  为臭氧直接氧化的贡献率  $f(O_3)$ ;  $C(Br^-)$  为 Br<sup>-</sup> 的浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $C(\cdot OH)$  为·OH 的浓度, mol·L<sup>-1</sup>;  $k_{Br^-,OH}$  为 Br<sup>-</sup> 与·OH 的反应速率常数, 1.1×10<sup>9</sup> L·(mol·s)<sup>-1</sup>[13];  $k_{Br^-,O_3}$  为 Br<sup>-</sup> 与 O<sub>3</sub> 的反应速率常数, 160 L·(mol·s)<sup>-1</sup>;  $C(O_3)$  为 O<sub>3</sub> 的浓度, mol·L<sup>-1</sup>[13]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机物的去除及溴酸盐的产生和抑制

图 2 为不同臭氧投加量下 HOC 体系对二级出水中有机物的处理效果和生成的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度的变化。当臭氧投加量为 4.5、8.0、11.3 mg·L<sup>-1</sup> 时, 反应 25 min 后 HOC 体系对 TOC 的去除率分别达到 36.29%、40.56% 和 42.41%, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成量分别为 0.026、0.030 和 0.040 mg·L<sup>-1</sup>, 有机物的去除率和 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度均随着臭氧投加量的增大而增加。这是因为在 HOC 体系中混凝剂既可以作为混凝剂发挥混凝作用, 又可以作为催化剂催化臭氧产生·OH<sup>[1-3, 6]</sup>, 随着臭氧投加量的增加,

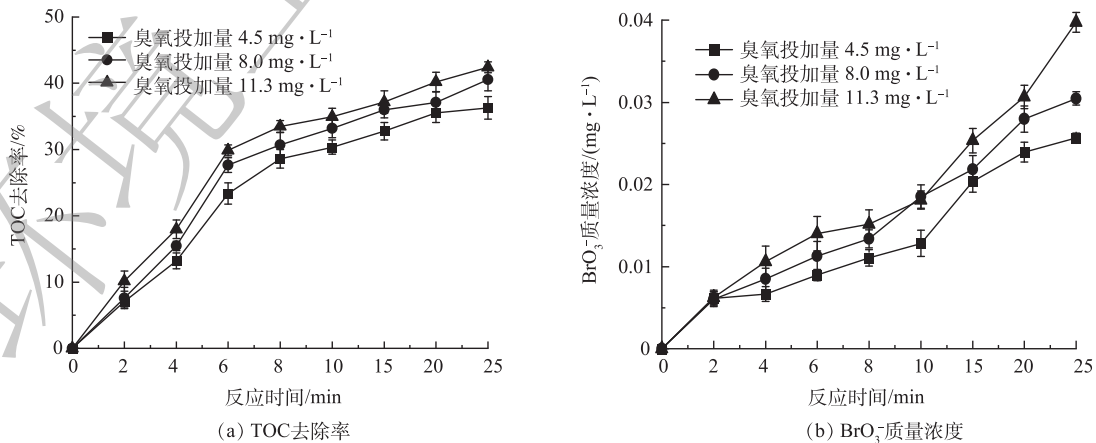


图 2 不同臭氧投加量下有机物的去除率和 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度变化

Fig. 2 Variations of organic matter removal efficiency and BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> mass concentration at different ozone dosages

$O_3$  和  $\cdot OH$  的含量增大, 体系的氧化能力增强, 强化了有机物去除的同时使更多的  $Br^-$  被  $O_3$  直接或  $\cdot OH$  间接氧化为  $BrO_3^-$ <sup>[14-15]</sup>。同时, 由图 2(b) 可以看到, 在 3 种臭氧投加量下, 反应 8 min 后 HOC 体系中的  $BrO_3^-$  质量浓度均已经超过  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 即国家饮用水标准规范 (GB 5749-2022) 的  $BrO_3^-$  质量浓度限值, 因此需对 HOC 体系中溴酸盐的生成进行控制。

图 3 为不同  $H_2O_2$  投加量 ( $n(H_2O_2):n(O_3)=0.5$ 、1、1.5 和 2) 下 HOC 体系  $BrO_3^-$  质量浓度的变化。对于不同臭氧投加量的 HOC 体系, 当  $n(H_2O_2):n(O_3)>0.5$  时,  $H_2O_2$  对体系中  $BrO_3^-$  的生成具有明显的抑制作用, 并且抑制作用随着  $H_2O_2$  投加量的增大而增强, 其中当臭氧投加量为  $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $n(H_2O_2):n(O_3)=2$  时 (图 3(a)),  $H_2O_2$  对  $BrO_3^-$  的抑制率可达 60%,  $BrO_3^-$  的生成量略低于  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这与 MIZUNO 等<sup>[27]</sup> 的研究结果一致, 即  $n(H_2O_2):n(O_3)$  超过 1.25 时能将  $BrO_3^-$  质量浓度控制在  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下。这是因为过量的  $H_2O_2$  与生成  $BrO_3^-$  的重要中间产物  $HBrO/BrO$  反应, 将其还原回  $Br^-$ , 阻断了  $BrO_3^-$  的生成路径<sup>[28]</sup>, 同时  $H_2O_2$  的投加还会促进  $O_3$  分解, 降低了  $O_3$  的暴露量, 减少了  $HBrO/BrO$  的生成, 进而抑制了  $BrO_3^-$  的产生<sup>[11]</sup>。

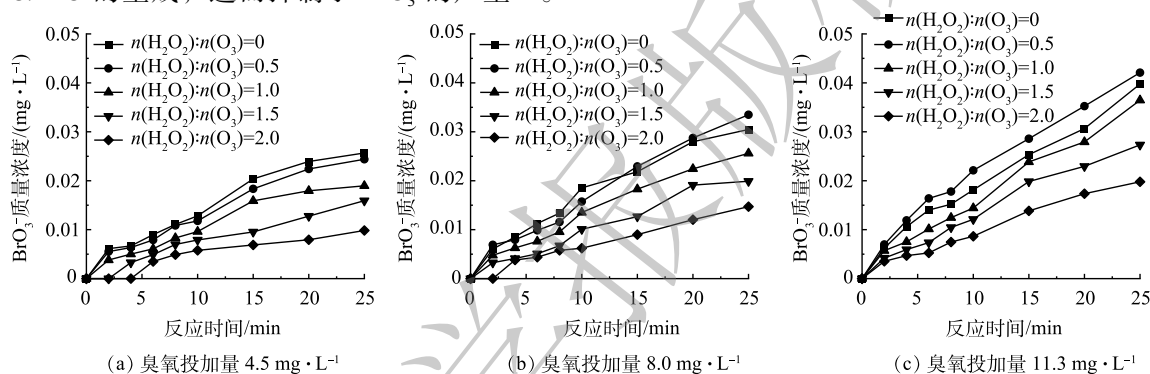


图 3  $H_2O_2$  抑制条件下不同臭氧投加量下的  $BrO_3^-$  质量浓度变化

Fig. 3 Variations of  $BrO_3^-$  mass concentration at different ozone dosages with the addition of  $H_2O_2$

由图 3 还可以看出, 随着臭氧投加量的增加,  $H_2O_2$  对 HOC 体系中  $BrO_3^-$  生成的抑制效果变差, 在臭氧投加量分别为  $4.5$ 、 $8.0$  和  $11.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 当  $n(H_2O_2):n(O_3)=2$  时对  $BrO_3^-$  的最大抑制率分别为 60%、52% 和 42%, 说明随着臭氧投加量的增大,  $O_3$  暴露量升高,  $BrO_3^-$  生成量也随之增加<sup>[29]</sup>。因此, 在较高臭氧投加量下投加相同摩尔比的  $H_2O_2$  难以达到低臭氧投加量时较好的抑制效果<sup>[30]</sup>, 但  $H_2O_2$  的投加延缓了 HOC 体系中  $BrO_3^-$  的生成。

## 2.2 $H_2O_2$ 抑制下的溴酸盐贡献率分析

在 HOC 工艺中,  $BrO_3^-$  由  $Br^-$  经臭氧直接氧化和  $\cdot OH$  间接氧化 2 种途径生成<sup>[14-15]</sup>, 实验探究了不同臭氧投加量下投加  $H_2O_2$  时 2 种途径对  $BrO_3^-$  生成的贡献率。 $H_2O_2$  抑制条件下不同臭氧投加量的 HOC 体系中 pCBA 去除曲线 ( $\cdot OH$  的含量变化) 如图 4 所示。随着臭氧投加量的增大, pCBA 去除量增加, 说明 HOC 体系中生成了更多的  $\cdot OH$ 。在同一臭氧投加量下, 随着  $H_2O_2$  投加量的增大, pCBA 去除量减少, 说明 HOC 体系中的  $\cdot OH$  浓度降低, 这归因于低浓度的  $H_2O_2$  能促进  $O_3$  分解产生  $\cdot OH$ , 而高浓度的  $H_2O_2$  不仅促进  $\cdot OH$  的产生还会与  $\cdot OH$  反应, 消耗体系中的  $\cdot OH$ <sup>[31-32]</sup>。

臭氧自分解反应一级动力学方程拟合曲线如图 5 所示, 随着  $H_2O_2$  投加量的增大, HOC 体系中臭氧分解前 15 s 的瞬时臭氧需求量 (instantaneous  $O_3$  demand, IOD) 增大, 说明  $H_2O_2$  促进了臭氧的分解, 降低了臭氧的质量浓度, 进而抑制了  $BrO_3^-$  的臭氧直接氧化产生过程<sup>[33]</sup>。

$H_2O_2$  抑制条件下的不同臭氧投加量的  $R_{ct}$  值如图 6 所示, 在 HOC 的反应初始阶段  $R_{ct}$  值快速下降, 中后期保持恒定。当臭氧投加量相同时, 随着  $H_2O_2$  投加量的增大,  $R_{ct}$  值增大, 说明  $H_2O_2$  促



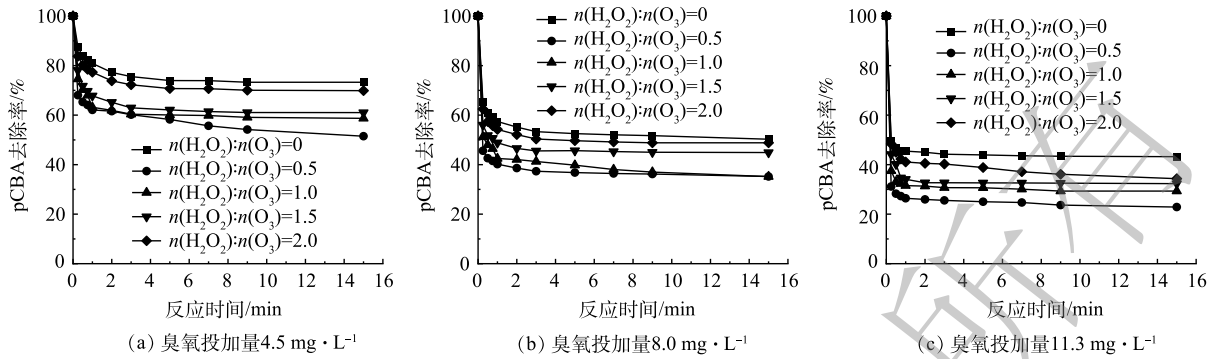


图 4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下不同臭氧投加量的 pCBA 去除曲线

Fig. 4 pCBA removal curve at different ozone dosages with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

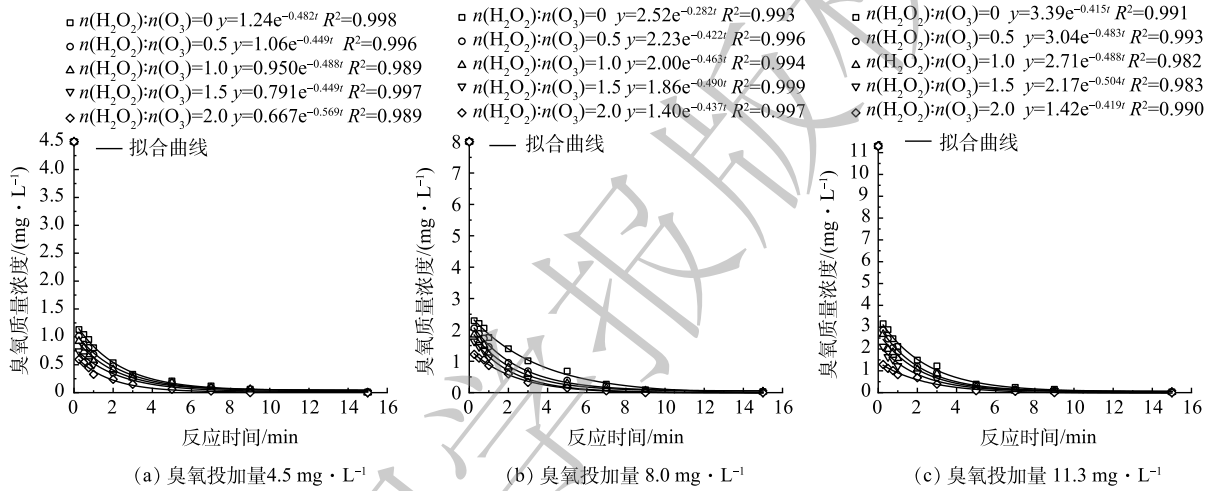


图 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下不同臭氧投加量的臭氧衰减曲线

Fig. 5 Ozone decay curve at different ozone dosages with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

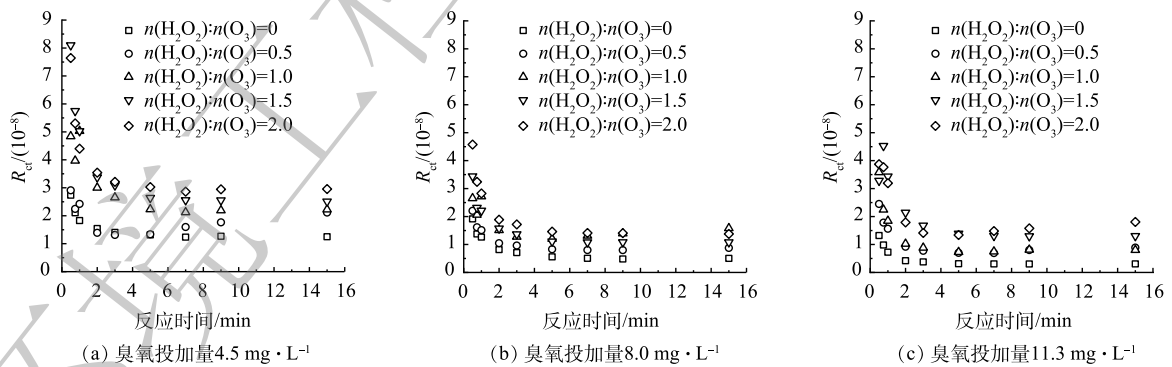


图 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下不同臭氧投加量的 R<sub>ct</sub>

Fig. 6 R<sub>ct</sub> at different ozone dosages with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

进了 O<sub>3</sub> 的分解，使单位臭氧产生的·OH 量增加；而随着臭氧投加量的增大，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量相同时，R<sub>ct</sub> 降低，说明 O<sub>3</sub> 的暴露量随着臭氧投加量的增加而增大。

HOC 体系中·OH 间接氧化和臭氧直接氧化对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的贡献 f(·OH) 和 f(O<sub>3</sub>) 如表 1 所示，结果表明，未投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时 HOC 体系中臭氧直接氧化对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成起主要作用，在不同臭氧投加量下，臭氧直接氧化的贡献率 f(O<sub>3</sub>) 均维持在 80% 以上。随着臭氧投加量的增加，HOC 体系中 O<sub>3</sub> 的

表1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>抑制条件下不同臭氧投加量的溴酸盐生成贡献率Table 1 Contribution rate of Bromate formation at different ozone dosages with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

臭氧/(mg·L <sup>-1</sup> )	<i>n</i> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ): <i>n</i> (O <sub>3</sub> )	不同反应时间下的 <i>f</i> (·OH)/ <i>f</i> (O <sub>3</sub> )								
		0.5 min	0.75 min	1 min	2 min	3 min	5 min	7 min	9 min	15 min
4.5	0	0.16/0.84	0.13/0.87	0.11/0.89	0.10/0.90	0.09/0.91	0.08/0.92	0.08/0.92	0.08/0.92	0.08/0.92
	0.5	0.17/0.83	0.13/0.87	0.14/0.86	0.09/0.91	0.08/0.92	0.08/0.92	0.10/0.90	0.11/0.89	0.13/0.87
	1	0.25/0.75	0.21/0.79	0.26/0.74	0.17/0.83	0.15/0.85	0.13/0.87	0.13/0.87	0.13/0.87	0.13/0.87
	1.5	0.36/0.64	0.28/0.72	0.26/0.74	0.19/0.81	0.18/0.82	0.15/0.85	0.15/0.85	0.15/0.85	0.15/0.85
	2	0.34/0.66	0.27/0.73	0.23/0.77	0.20/0.80	0.18/0.82	0.17/0.83	0.16/0.84	0.17/0.83	0.17/0.83
8.0	0	0.12/0.88	0.09/0.91	0.08/0.92	0.05/0.95	0.05/0.95	0.04/0.96	0.03/0.97	0.03/0.97	0.03/0.97
	0.5	0.13/0.87	0.10/0.90	0.09/0.91	0.07/0.93	0.06/0.94	0.05/0.95	0.05/0.95	0.05/0.95	0.06/0.94
	1	0.15/0.85	0.12/0.88	0.16/0.84	0.09/0.91	0.08/0.92	0.08/0.92	0.08/0.92	0.09/0.91	0.10/0.90
	1.5	0.19/0.81	0.14/0.86	0.13/0.87	0.10/0.90	0.09/0.91	0.07/0.93	0.07/0.93	0.07/0.93	0.07/0.93
	2	0.24/0.76	0.18/0.82	0.16/0.84	0.11/0.89	0.11/0.89	0.09/0.91	0.09/0.91	0.09/0.91	0.09/0.91
11.3	0	0.08/0.92	0.06/0.94	0.05/0.95	0.03/0.97	0.03/0.97	0.02/0.98	0.02/0.98	0.02/0.98	0.02/0.98
	0.5	0.14/0.86	0.11/0.89	0.10/0.90	0.06/0.94	0.05/0.95	0.05/0.95	0.05/0.95	0.05/0.95	0.06/0.94
	1	0.20/0.80	0.13/0.87	0.11/0.89	0.07/0.93	0.06/0.94	0.05/0.95	0.05/0.95	0.05/0.95	0.05/0.95
	1.5	0.18/0.82	0.24/0.76	0.19/0.81	0.13/0.87	0.10/0.90	0.09/0.91	0.08/0.92	0.08/0.92	0.08/0.92
	2	0.21/0.79	0.21/0.79	0.18/0.82	0.11/0.89	0.09/0.91	0.08/0.92	0.09/0.91	0.10/0.90	0.11/0.89

暴露量增大, 臭氧直接氧化的贡献率增大, 当臭氧投加量为 11.3 mg·L<sup>-1</sup> 时 *f*(O<sub>3</sub>) 可达到 98%。

随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增大, ·OH 对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的贡献率 *f*(·OH) 增大, *f*(O<sub>3</sub>) 相应降低, 臭氧投加量为 4.5 mg·L<sup>-1</sup> 时, 投加 *n*(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):*n*(O<sub>3</sub>)=2 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 相较于未投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 使反应初始阶段 *f*(·OH) 由 15.83% 增加至 34.44%, 反应后期 *f*(·OH) 由 7.90% 增加至 16.88%。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的抑制条件下, 反应时间在 0~5 min 内 *f*(·OH) 逐渐减少, *f*(O<sub>3</sub>) 逐渐增加且均在 60% 以上; 在 5~15 min 的反应时间内臭氧与·OH 的贡献率基本保持稳定, 且 *f*(O<sub>3</sub>) 保持在 80% 以上。因此, 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下臭氧直接氧化仍是 HOC 体系中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的主要途径。

### 2.3 HOC 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制原理

为探究 HOC 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的抑制原理, 测定了臭氧投加量为 4.5 mg·L<sup>-1</sup> 时 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下的 Br<sup>-</sup> 和 HBrO/BrO<sup>-</sup> 质量浓度变化如图 7 所示, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度变化如图 3(a) 所示。反应前期, 由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的抑制, 体系中 HBrO/BrO<sup>-</sup> 质量浓度保持在较低水平, Br<sup>-</sup> 的消耗和 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成都较为缓慢; 在反应中后期, 随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的消耗, 其抑制作用减弱, 难以继续抑制 Br<sup>-</sup> 的氧化, HBrO/BrO<sup>-</sup> 开始积累, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成速度加快。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量越大, HBrO/BrO<sup>-</sup> 维持低质量浓度的时间越长, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的最终生成量越低, 当 *n*(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):*n*(O<sub>3</sub>)=2 时, HBrO/BrO<sup>-</sup> 在反应前 10 min 的质量浓度均在 0.01 mg·L<sup>-1</sup> 以下, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 最终生成量也在 0.01 mg·L<sup>-1</sup> 以下。

Br<sup>-</sup> 的 ln(*C*/*C*<sub>0</sub>)-*t* 散点图如图 8 所示, 可将 Br<sup>-</sup> 质量浓度的消耗过程分为快速阶段和慢速阶段, 对两消耗阶段进行拟合, 得到了不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量下的 Br<sup>-</sup> 拟一级反应速率常数 *k*<sub>obs</sub>, 具体拟合结果见表 2。

根据表 2, 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下的 HOC 体系中, 当 *n*(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):*n*(O<sub>3</sub>)>0.5 时, Br<sup>-</sup> 的消耗由原本的先快速消耗后慢速消耗<sup>[34]</sup> 变成了先慢速消耗后快速消耗。在反应前期, 由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的抑制作用, Br<sup>-</sup> 的消耗速率常数降低, 且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量越大, 消耗速率常数越低, 当 *n*(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):*n*(O<sub>3</sub>)=2 时, Br<sup>-</sup> 的消

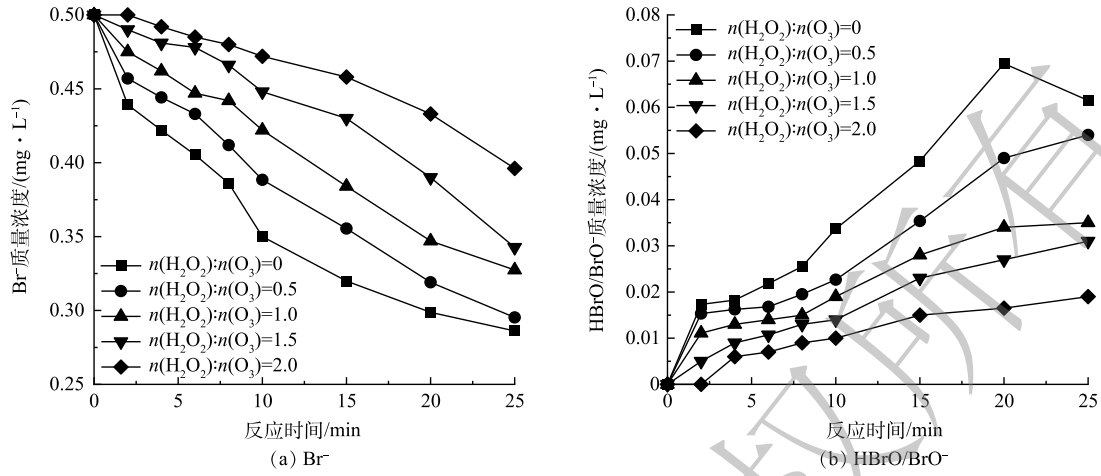


图 7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下的溴类物质质量浓度变化

Fig. 7 Variation of Bromide species mass concentration with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 耗速率常数低至 0.005 9 min<sup>-1</sup>。同时，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量越大，Br<sup>-</sup> 的慢速消耗时间越长，相同反应时间下 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成量越低，说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加有效延缓了 HOC 体系中 Br<sup>-</sup> 的消耗和 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成<sup>[11, 17]</sup>。在反应后期，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 被消耗，抑制能力减弱，Br<sup>-</sup> 的消耗速率常数开始增大，BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 质量浓度逐渐增大。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增大，反应后期剩余 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 增多，促进了臭氧自分解以及·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应，快速消耗阶段的 k<sub>obs</sub> 减小，有效的降低了反应后期 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成量。

因此，在 HOC 体系中，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 消毒副产物的抑制主要通过两个阶段进行：在反应前期，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 阻断了 HBrO/BrO 被氧化为 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的反应，有效抑制了 Br<sup>-</sup> 的消耗和 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成；在反应后期，残留的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加速了体系中臭氧的分解，当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 足够时还会与·OH 反应，使反应后期体系中活性氧物质含量降低，有效减少了 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成。在 HOC 体系中使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 控制 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成时，可以在保证有机物去除效果的同时通过控制反应时间处于慢速反应阶段控制 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成。

2.4 HOC 工艺运行条件的优化

在 HOC 体系中，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 消毒副产物的抑制主要通过慢速反应前期和快速反应后期进行，而慢速反应前期充分的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能迅速地与 HBrO/BrO 反应，减少 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成，是抑制 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的生成的主要阶段。

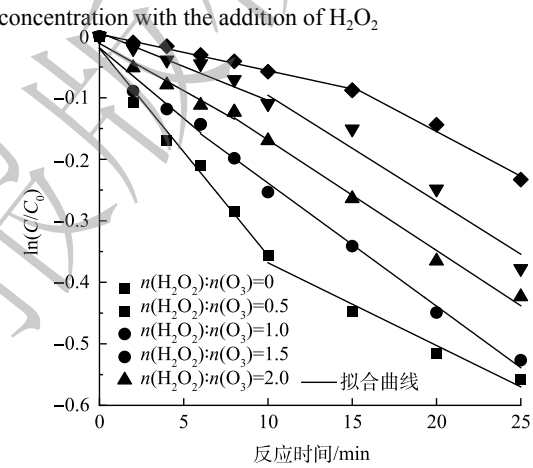


图 8 Br<sup>-</sup> 消耗动力学拟合图

Fig. 8 Kinetic fitting of Br<sup>-</sup> consumption

表 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抑制条件下的 Br<sup>-</sup> 消耗的一级速率常数 (k<sub>obs</sub>)

Table 2 k<sub>obs</sub> of Br<sup>-</sup> consumption with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ):n(O <sub>3</sub> )	反应时间/min	拟合方程式	k/min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0	0~10	y = -0.033 7x - 0.019 70	0.033 7	0.985
	10~25	y = -0.013 4x - 0.234 00	0.013 4	0.976
0.5	0~6	y = -0.022 9x - 0.018 86	0.022 9	0.950
	6~25	y = -0.020 0x - 0.038 59	0.020 0	0.990
1	0~8	y = -0.015 4x - 0.011 67	0.015 4	0.955
	8~25	y = -0.018 0x + 0.011 12	0.018 0	0.990
1.5	0~10	y = -0.011 0x + 0.005 83	0.011 0	0.971
	10~25	y = -0.017 2x + 0.076 27	0.017 2	0.983
2	0~15	y = -0.005 9x + 0.003 51	0.005 9	0.991
	15~25	y = -0.014 5x + 0.135 60	0.014 5	0.983

TOC去除结果表明,  $8.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $11.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的臭氧投加量对 TOC 的去除效果并未显著优于  $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  臭氧投加量, 因此, 控制臭氧投加量在  $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 可在源头上降低  $\text{BrO}_3^-$  的生成量。同时, 控制 HOC 工艺反应时间不超过 15 min 可以保证 HOC 工艺具有 30% 以上的有机物去除率; 当  $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{O}_3)=2$  时, 可以将 HOC 工艺中的慢速反应前期的反应时间延长至 15 min, 进而控制  $\text{BrO}_3^-$  的生成量在  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下。

### 3 结论

1) HOC 体系中随着臭氧投加量增大, TOC 去除率升高,  $\text{BrO}_3^-$  质量浓度增大。当臭氧投加量为  $11.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TOC 去除率可达 42.41%, 但生成的  $\text{BrO}_3^-$  质量浓度达  $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远超国家饮用水标准规范 (GB 5749-2022)。当  $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{O}_3)>0.5$  时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  能有效的抑制 HOC 体系中  $\text{BrO}_3^-$  的生成。

2) HOC 体系中臭氧直接氧化是  $\text{BrO}_3^-$  生成的主要途径,  $f(\text{O}_3)$  维持在 80% 以上, 随着臭氧投加量增大,  $\text{O}_3$  暴露量增大,  $f(\text{O}_3)$  增大。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  抑制条件下, 反应前期  $f(\cdot\text{OH})$  增大, 最大可达 35.77%, 而  $f(\text{O}_3)$  均在 60% 以上, 臭氧氧化仍是 HOC 体系中  $\text{BrO}_3^-$  生成的主要途径。

3) 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  抑制条件下的 HOC 体系中,  $\text{Br}^-$  的消耗反应为先慢速反应后快速反应。反应前期  $\text{H}_2\text{O}_2$  抑制了  $\text{Br}^-$  的氧化, 且随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量增大, 慢速反应时间增长, 有效延缓了  $\text{BrO}_3^-$  的生成; 反应后期  $\text{H}_2\text{O}_2$  被消耗,  $\text{Br}^-$  消耗速率增大,  $\text{BrO}_3^-$  浓度增大, 而随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的增大, 体系中活性氧物质减少, 抑制了  $\text{BrO}_3^-$  的生成。

4) 通过控制臭氧投加量为  $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间不超过 15 min 以及  $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{O}_3)=2$  可以保证 HOC 体系的有机物去除率在 30% 以上, 同时控制  $\text{BrO}_3^-$  的生成量在  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下。

### 参考文献

- [1] JIN X, JIN P, HOU R, et al. Enhanced WWTP effluent organic matter removal in hybrid ozonation-coagulation (HOC) process catalyzed by Al-based coagulant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327: 216-224.
- [2] JIN X, SHI Y, HOU R, et al. Role of Al-based coagulants on a hybrid ozonation-coagulation (HOC) process for WWTP effluent organic matter and ibuprofen removal[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(3): 599-608.
- [3] JIN X, WANG Y, ZHANG W, et al. Mechanism of the hybrid ozonation-coagulation (HOC) process: Comparison of preformed  $\text{Al}_3$  polymer and in situ formed Al species[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 262-272.
- [4] 刘芳蕾, 张冬, 吕锡武. 臭氧生物活性炭工艺运行中产生溴酸盐的可能性分析[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(9): 2299-2305.
- [5] RUFFINO B, KORSHIN G V, ZANETTI M. Use of spectroscopic indicators for the monitoring of bromate generation in ozonated wastewater containing variable concentrations of bromide[J]. *Water Research*, 2020, 182: 116009.
- [6] JIN X, XIE X, LIU Y, et al. The role of synergistic effects between ozone and coagulants (SOC) in the electro-hybrid ozonation-coagulation process[J]. *Water Research*, 2020, 177: 115800.
- [7] 郝晓地, 甘微, 李季, 等. 臭氧降解污水厂二级出水有机物作用与效果分析[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(10): 1-7.
- [8] HOIGNÉ J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes[J]. *Chemistry quality and treatment of drinking water*, 1998, 5(2): 83-141.
- [9] QI Y. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications[J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2010, 67(5): 795-796.
- [10] 胡航恺, 徐浩丹, 卢晓辉, 等. 水中有机物对紫外光催化还原溴酸盐的影响[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(3): 1164-1172.
- [11] 吴纯德, 陈芳, 李商国, 等.  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  抑制臭氧氧化过程中溴酸盐形成的效能研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(10): 2233-2236.
- [12] 周娟, 陈欢, 李晓璐, 等. Pd/CeO<sub>2</sub> 催化水中溴酸盐的加氢还原研究[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(8): 1274-1279.
- [13] VON GUNTEN U, OLIVERAS Y. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems[J]. *Water Research*, 1997, 31(4): 900-906.
- [14] ULRICH P, URS V G. Bromate minimization during ozonation: Mechanistic considerations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(12): 2525-2531.
- [15] HOFMANN R, ANDREWS R C. Ammoniacal bromamines: a review of their influence on bromate formation during ozonation[J]. *Water Research*, 2001, 35(3): 599-604.
- [16] VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine[J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1469-1487.
- [17] 王永京, 杜旭, 金萌, 等. 氨氮及  $\text{H}_2\text{O}_2$  对溴酸盐和消毒副产物控制的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 616-621.
- [18] QI S, MAO Y, LV M, et al. Pathway fraction of bromate formation during  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  processes in drinking water treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 2436-2442.
- [19] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449-456.
- [20] GALAPATE R P, BAES A U, OKADA M. Transformation of dissolved organic matter during ozonation effects on trihalomethane formation potential[J]. *Water Research*, 2001, 35(9): 2201-2206.
- [21] ZHANG T, CHEN W, MA J, et al. Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water[J]. *Water Research*, 2008, 42(14): 3651-3658.



- [22] WEN G, PAN Z-H, MA J, et al. Reuse of sewage sludge as a catalyst in ozonation: Efficiency for the removal of oxalic acid and the control of bromate formation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239-240: 381-388.
- [23] PSALTOU S, KARAPATIS A, MITRAKAS M, et al. The role of metal ions on p-CBA degradation by catalytic ozonation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103324.
- [24] ELOVITZ M S, URS V G. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1999, 21(3): 239-260.
- [25] WANG Y, MAN T, ZHANG R, et al. Effects of organic matter, ammonia, bromide, and hydrogen peroxide on bromate formation during water ozonation[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131352.
- [26] YU J, WANG Y, WANG Q, et al. Implications of bromate depression from  $H_2O_2$  addition during ozonation of different bromide-bearing source waters[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126596.
- [27] MIZUNO T, OHARA S, NISHIMURA F, et al.  $O_3/H_2O_2$  process for both removal of odorous algal-derived compounds and control of bromate ion formation[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, 33(2): 121-135.
- [28] ACERO J L, HADERLEIN S B, SCHMIDT T C, et al. MTBE oxidation (责任编辑: 曲娜)
- by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: Efficiency of the processes and bromate formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(21): 4252-4259.
- [29] LEGUBE B, PARINET B, GELINET K, et al. Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2004, 38(8): 2185-2195.
- [30] 强晨. 臭氧/过一硫酸盐组合工艺氧化含溴水过程溴酸盐的形成规律与控制方法[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
- [31] DAVID YAO C C, HAAG W R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants[J]. *Water Research*, 1991, 25(7): 761-773.
- [32] JEKEL M, ZUCKER I, HübNER U. Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2015, 5(1): 8-16.
- [33] 韩帮军, 马军, 张涛, 等. 臭氧催化氧化抑制溴酸盐生成效能的研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(3): 665-670.
- [34] PINKERNELL U, LÜKE, HANS J, et al. Selective photometric determination of peroxycarboxylic acids in the presence of hydrogen peroxide[J]. *Analyst*, 1997, 122(6): 567-571.

## Inhibitory effect and mechanism of bromate formation by $H_2O_2$ in the hybrid ozonation-coagulation process

LIU Mengwen<sup>1</sup>, XI Jiabin<sup>2,3</sup>, XU Ziqiang<sup>2,3</sup>, ZUO Huiwen<sup>1</sup>, SONG Jina<sup>4</sup>, JIN Xin<sup>5</sup>, JIN Pengkang<sup>1,5,\*</sup>, WANG Xiaochang<sup>1</sup>

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-Permeability Oil and Gas Fields, Xi'an 710018, China; 3. Oil and Gas Technology Research Institute of Changqing Oilfield Branch, Xi'an 710018, China; 4. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 5. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

\*Corresponding author, E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn

**Abstract** In this study, the inhibitory effect of  $H_2O_2$  on bromate disinfection byproducts ( $BrO_3^-$ ) formation in the hybrid ozonation-coagulation (HOC) process was investigated, and the main generation pathway of  $BrO_3^-$  and the inhibitory mechanism of  $BrO_3^-$  generation by  $H_2O_2$  addition were clarified. The results showed that when  $n(H_2O_2):n(O_3) > 0.5$ ,  $BrO_3^-$  formation could be effectively mitigated. When the ozone dosage was  $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $n(H_2O_2):n(O_3) = 2$ ,  $BrO_3^-$  production could be effectively controlled below  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Through the analysis of  $BrO_3^-$  generation contribution rate and  $Br^-$  consumption kinetics, direct ozone oxidation was the main pathway of  $BrO_3^-$  generation in the HOC process, and the contribution rate maintained above than 80%. With the addition of  $H_2O_2$ , the contribution rate of  $\cdot OH$  indirect oxidation increased, while ozone direct oxidation was still the main pathway for  $BrO_3^-$  generation with the contribution rate above 60%. With the addition of  $H_2O_2$ , the consumption reaction of  $Br^-$  was slow at first and then became fast. The oxidation process of  $Br^-$  was inhibited during slow reaction at the early stage, and the presence of residual  $H_2O_2$  during fast reaction at the later stage reduced the concentration of oxidizing substances in the process, thus effectively inhibited the formation of  $BrO_3^-$ .

**Keywords** hybrid ozonation-coagulation (HOC); bromate ( $BrO_3^-$ ); disinfection by-products; kinetic analysis