

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.13.010

O_3/H_2O_2 高级氧化技术抑制溴酸盐生成中试

李磊¹, 王波¹, 张苗¹, 张茜², 董紫君²

(1. 中交第四航务工程勘察设计院有限公司, 广东 广州 510220; 2. 深圳职业技术学院
城市水良性循环利用工程研发中心, 广东 深圳 518055)

摘要: 采用 O_3/H_2O_2 —生物活性炭(BAC)组合工艺进行中试,分析该组合工艺控制溴酸盐生成的能力,同时考察组合工艺去除目标污染物硝基苯、 UV_{254} 、 COD_{Mn} 的情况。实验结果表明, O_3/H_2O_2 —BAC组合工艺控制和去除溴酸盐的效果明显优于常规 O_3 —BAC联用工艺。在相同臭氧投加量条件下,投加少量的 H_2O_2 即可明显控制及去除溴酸盐。在去除目标污染物硝基苯方面,与仅投加 O_3 相比,加投 H_2O_2 能够明显提高硝基苯去除率,当臭氧投加量为 2.0 mg/L、 H_2O_2 投加量为 0.2 mg/L 时, O_3/H_2O_2 单元对硝基苯的去除率仍然略高于单独投加 2.5 mg/L 臭氧的,降低了给水厂的运行成本。

关键词: 高级氧化; 臭氧; H_2O_2 ; 溴酸盐

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)13-0060-05

Pilot Test on Bromate Formation Inhibition by O_3/H_2O_2 Advanced Oxidation Technology

LI Lei¹, WANG Bo¹, ZHANG Miao¹, ZHANG Xi², DONG Zi-jun²

(1. CCCC-FHDI Engineering Co. Ltd., Guangzhou 510220, China; 2. Engineering Technology Development Center of Urban Water Recycling, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A pilot test of O_3/H_2O_2 and biological activated carbon(BAC) combined process was carried out. The ability of the combined process to control bromate generation was analyzed, and target pollutants removal (such as nitrobenzene, UV_{254} and COD_{Mn}) by the combined process was investigated. Effect of O_3/H_2O_2 —BAC combined process on bromate control and removal was obviously better than that of conventional O_3 —BAC combined process. Under the same ozone dosage, adding a small amount of H_2O_2 could obviously control and remove bromate. In terms of removing the target pollutant nitrobenzene, adding H_2O_2 could obviously improve the nitrobenzene removal efficiency compared with adding ozone only. When ozone and H_2O_2 dosages were 2.0 mg/L and 0.2 mg/L, the removal efficiency of nitrobenzene in the O_3/H_2O_2 unit was still slightly higher than that of adding 2.5 mg/L ozone alone, which reduced the operational cost of the waterworks.

Key words: advanced oxidation; ozone; H_2O_2 ; bromate

O_3 具有强氧化性,并且能去除水中色度、溶解性有机物(DOM)和臭味,其强氧化能力可以破坏有

机物的分子结构^[1-3],因此 O_3 在饮用水深度处理领域得到了广泛应用。目前深圳、广州、上海等沿海城市已广泛应用 O_3 —生物活性炭(BAC)联用工艺对饮用水进行深度处理,如广州南洲水厂、深圳笔架山水厂等。

但水中存在的溴离子给 O_3 —BAC联用工艺带来了新的问题。尤其是沿海城市,由于枯水期咸潮入侵,致使原水中含有大量溴离子,原水经过臭氧工艺处理以后生成溴酸盐的风险大大增加,溴酸盐已被国际癌症研究机构定为2B级(较高致癌可能性)的潜在致癌物,美国环保局饮水标准和我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中的溴酸盐限值均为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 。并且《饮用天然矿泉水》(GB 8537—2018)中也明确规定,每升矿泉水中溴酸盐不得超过 $10\text{ }\mu\text{g}$ 。溴酸盐一旦生成就难以在常规处理工艺中被去除,因此优化臭氧化工艺减少溴酸盐的生成是目前解决溴酸盐问题的最佳方法之一。

在臭氧氧化过程中不仅存在着臭氧分子氧化溴离子的直接途径,同时还存在着臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化溴离子为溴酸盐的间接途径^[4]。根据臭氧氧化溴离子生成溴酸盐的途径,主要控制溴酸盐生成的方法有降低pH值、投加氨氮、投加 H_2O_2 等。 O_3 和 H_2O_2 之间存在协同机制,适量 H_2O_2 能够促进 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$ 。 H_2O_2 抑制溴酸盐的生成包括两条路径:① H_2O_2 促进臭氧分子的分解,从而减少了臭氧分子直接氧化生成溴酸盐的臭氧量;② H_2O_2 可以将 HBrO 和 BrO^- 还原为 Br^- 。

H_2O_2 催化 O_3 分解产生自由基是一种比较成熟的臭氧催化氧化工艺,目前已经在饮用水处理领域被广泛应用。孟宁等^[5]的研究表明, O_3/H_2O_2 氧化法是处理油田采油废水的一种有效手段,不仅降低了废水中的COD,还可提高废水的可生化性。马军等^[6]研究发现, O_3/H_2O_2 工艺比单独 O_3 工艺在处理水中硝基苯方面有更好的去除效果,在相同投加量条件下,多次投加 O_3 和 H_2O_2 去除硝基苯的效果优于单次投加。对水中甲基叔丁基醚(MTBE)的去除实验表明^[7],MTBE的氧化主要受自由基控制,此外 O_3/H_2O_2 去除MTBE的效果明显比 UV/H_2O_2 工艺的好,且节省能耗。王永京在研究向臭氧化体系中投加 H_2O_2 时发现,溴酸盐的生成量随 H_2O_2/O_3 投加比上升呈现先增加后下降的趋势,当 H_2O_2/O_3 投加比(质量比)为1.0左右时,溴酸盐浓度可控制

在标准范围内^[8]。

O_3/H_2O_2 高级氧化工艺一方面可激发臭氧产生 $\cdot\text{OH}$,增强对有机物的去除能力,另一方面 H_2O_2 减少了与溴离子反应生成溴酸盐的臭氧分子数量,从而减少了溴酸盐的生成^[9-10]。笔者针对南方湿热地区的水质特点,以笔架山水厂为依托,研究了 O_3/H_2O_2 —生物活性炭组合工艺控制溴酸盐生成的能力,同时考察组合工艺去除目标污染物硝基苯、 UV_{254} 、 COD_{Mn} 的情况。

1 实验装置及运行条件

1.1 实验装置

O_3 —BAC工艺流程如图1所示。实验装置的设计流量为单组 $0.4\text{ m}^3/\text{h}$,一共2组,中试进水采用砂滤后的出水,用提升泵打入臭氧反应柱中,经过3级串联臭氧反应柱后进入活性炭柱过滤以后流出。臭氧气体并联加入臭氧反应柱。

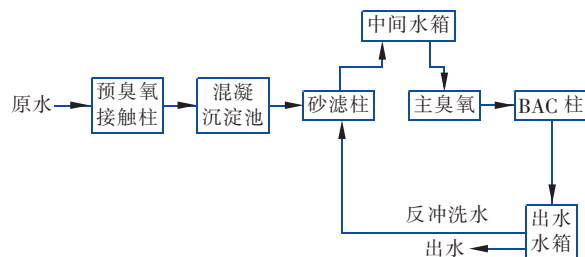


图1 臭氧—生物活性炭工艺流程

Fig.1 Flow chart of O_3 - BAC

预臭氧接触柱采用水射器投加臭氧, O_3 最大投加浓度为 1.5 mg/L ,最长停留时间为 5 min 。柱子有效容积为 33.3 L ,内径为 180 mm ,净高度为 1.31 m ,保护高度为 0.19 m ,底部配水高度为 0.3 m ,总高度为 1.8 m ,底部出水管的安装高度为 0.15 m 。

臭氧接触柱为3根,每根接触柱的反应时间为 5 min ,总停留时间为 15 min ,臭氧最大投加浓度为 2.5 mg/L ,采用钛板曝气投加。

BAC柱滤速为 7 m/h ,接触时间为 11 min ,采用气水反冲洗。有效过滤面积为 0.05 m^2 。柱子的内径为 250 mm ,柱高为 2.3 m ,保护高度为 0.15 m ,活性炭表面以上水深为 0.6 m ,活性炭的层高为 1.25 m 。臭氧柱与活性炭柱均采用不锈钢制成。

1.2 原水水质

试验原水为笔架山水厂砂滤后出水,其 UV_{254} 平均值为 0.028 cm^{-1} , COD_{Mn} 平均值为 1.53 mg/L ,pH值为 7.0 。

1.3 检测项目及分析方法

UV₂₅₄采用紫外可见分光光度计测定,TOC采用总有机碳/总氮分析仪测定,COD_{Mn}采用酸性高锰酸钾法测定,pH值采用pH计测定。溴酸盐采用离子色谱仪测定,测定条件:淋洗液为9 mmol/L的Na₂CO₃;淋洗液流速为1 mL/min;柱温为35℃;检测器温度为35℃;色谱柱为IonpacAS9型保护柱(4 mm×4 mm),IonPacAS9-HC型分离柱(250 mm×4 mm);进样量为1 000 μg/L。该方法的检测限为0.3 μg/L。硝基苯采用高效液相色谱仪测定,测定条件:采用C18色谱柱(4.6 mm×250 mm;5 μm),流动相为V(甲醇):V(水)=6:4,检测波长为227 nm,流速为1 mL/min,进样量为100 μL。

2 结果与讨论

2.1 控制和去除溴酸盐的效果

原水中加标200 μg/L的溴离子,臭氧投加量为2.5 mg/L,O₃/H₂O₂-BAC组合工艺及O₃-BAC工艺出水中溴酸盐的平均浓度如图2所示。可知,常规O₃-BAC工艺中,原水经过臭氧单元后产生的溴酸盐浓度为24.2 μg/L,活性炭单元出水中溴酸盐的平均浓度为14.3 μg/L,超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。而在相同条件下加入0.2 mg/L的H₂O₂后,O₃/H₂O₂-BAC组合工艺中臭氧单元仅产生了15.2 μg/L的溴酸盐,相较于单独臭氧氧化工艺减少了9.0 μg/L的溴酸盐,活性炭单元出水中溴酸盐的平均浓度为7.7 μg/L,满足GB 5749—2006的要求。可见,O₃/H₂O₂-BAC组合工艺控制和去除溴酸盐的效果明显优于常规O₃-BAC联用工艺。

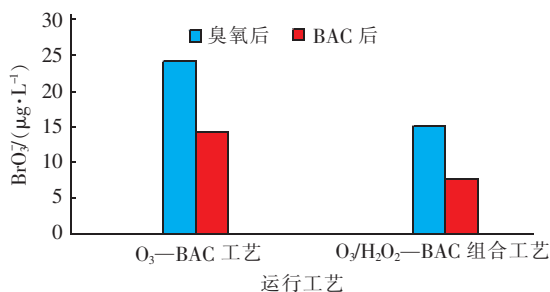


图2 不同组合工艺对溴酸盐生成的控制

Fig.2 Control of bromate formation by different combined processes

2.2 不同溴离子浓度下对溴酸盐生成的控制

本试验中采用溴化钾加标溴离子,使原水中的

平均溴离子浓度分别为59.1、106.9、224.6 μg/L。O₃/H₂O₂-BAC组合工艺出水中溴离子及溴酸盐的变化如图3所示。可以看出,对于低、中浓度的溴离子,砂滤水经过臭氧柱后并未检测出溴酸盐,并且水中溴离子浓度基本没有变化。溴酸盐的产生存在一个临界Br⁻浓度,这个临界浓度与pH值、臭氧投加量及水质有关。这说明对于中、低浓度溴离子,O₃/H₂O₂单元控制溴离子产生溴酸盐的效果很好。臭氧柱出水中的余臭氧在0~0.08 mg/L之间。经过活性炭柱后,水中溴离子浓度分别下降了30.3%和42.0%。对于高浓度的溴离子,砂滤水经过臭氧柱后,溴酸盐浓度为15.2 μg/L,经过活性炭柱后,溴酸盐浓度降至7.7 μg/L。说明对于高浓度的溴离子,砂滤水经过O₃/H₂O₂-BAC组合工艺后可以保证出水中的溴酸盐浓度在标准限值以内。出水中H₂O₂浓度在0.005~0.028 mg/L之间。

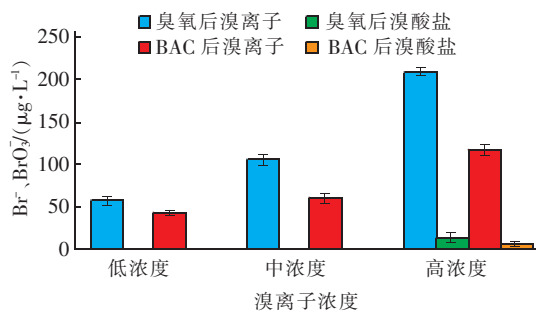


图3 不同溴离子浓度下O₃/H₂O₂-BAC组合工艺对溴酸盐生成的控制

Fig.3 Control of bromate formation by O₃/H₂O₂-BAC at different Br⁻ concentrations

2.3 去除污染物及控制溴酸盐生成的效果

将硝基苯作为目标污染物,考察O₃/H₂O₂单元对目标污染物的去除效果。在硝基苯浓度为58.3 μg/L、溴离子浓度为198.3 μg/L条件下,O₃/H₂O₂单元对硝基苯的去除效果如图4所示(图中O₃和H₂O₂投加量的单位均为mg/L)。可以看出,相较于仅投加O₃,加投H₂O₂后能够明显提高硝基苯去除率。这是因为加入的H₂O₂和O₃反应产生·OH,降解硝基苯过程中·OH起主要作用。将臭氧浓度降低至2.0 mg/L、H₂O₂投量为0.2 mg/L时,砂滤水经过臭氧柱后硝基苯去除率为44.9%,比只投加2.5 mg/L臭氧的去除率提高了3.92%。虽然臭氧浓度降低了0.5 mg/L,但加入H₂O₂后硝基苯去除率高于未加H₂O₂的。从经济角度考虑,0.5 mg/L

臭氧的制备成本要远高于0.2 mg/L H₂O₂的成本。可见,H₂O₂的加入降低了处理费用,并提高了去除硝基苯的能力。

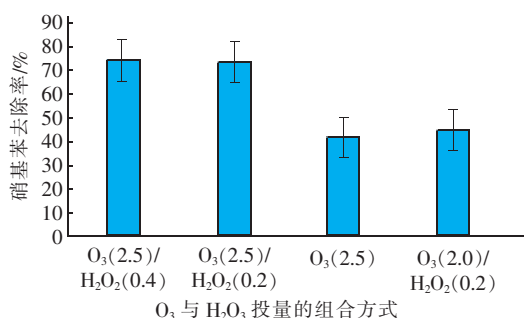


图4 O₃/H₂O₂单元工艺对硝基苯的去除效果

Fig. 4 Removal effect of nitrobenzene by O₃/H₂O₂

根据硝基苯的降解情况计算体系中·OH浓度,·OH稳态浓度以CT值计算见式(1)。

$$\int [\cdot\text{OH}] dt = -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) / k_{([\cdot\text{OH}], C)} \quad (1)$$

式中:C为出水硝基苯浓度,mol/L;C₀为初始硝基苯浓度,mol/L;k_([\cdot\text{OH}], C)为·OH与硝基苯反应的速率常数,本研究取3.9×10⁹ mol⁻¹·s⁻¹[6]。

经计算,O₃(2.5)/H₂O₂(0.4)体系中·OH的CT值为3.53×10⁻¹⁰,O₃(2.5)/H₂O₂(0.2)中·OH的CT值为3.36×10⁻¹⁰,O₃(2.0)/H₂O₂(0.2)体系中·OH的CT值为1.53×10⁻¹⁰。

在存在硝基苯的条件下,O₃/H₂O₂单元对UV₂₅₄和COD_{Mn}的去除效果如图5所示。

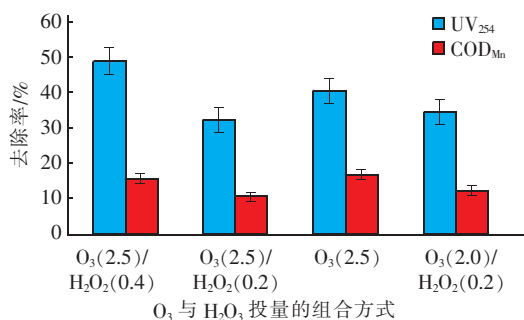


图5 O₃/H₂O₂单元对UV₂₅₄和COD_{Mn}的去除效果

Fig. 5 Removal effect of UV₂₅₄ and COD_{Mn} by O₃/H₂O₂

从图5可以看出,对于UV₂₅₄和COD_{Mn}所代表的易降解有机物,是否加入H₂O₂对两者的去除效果基本无影响,主要是因为去除UV₂₅₄和COD_{Mn}等易降解有机物过程中,臭氧氧化起主要作用。其中,臭氧投加2.5 mg/L、H₂O₂投加0.4 mg/L时UV₂₅₄去除率

略高。由于砂滤后的出水中有机物含量较少,COD_{Mn}的本底值较低,所以O₃与H₂O₂的不同投量组合下,COD_{Mn}的去除效果相差无几。臭氧单元出水中COD_{Mn}去除率在10.4%~16.7%之间,经过活性炭单元处理后出水COD_{Mn}的去除率在35.5%~48.7%之间,去除浓度在数值上相差不大。

在硝基苯存在的条件下,臭氧柱及活性炭柱出水中溴酸盐浓度的变化如图6所示。可以看出,当臭氧投量为2.5 mg/L、H₂O₂投加量为0.2或0.4 mg/L时,臭氧柱出水中均未检测到溴酸盐。这可能是由于H₂O₂的加入促进了臭氧分解产生·OH,抑制了臭氧产生溴酸盐的量。若水中仅投加2.5 mg/L的臭氧,则溴酸盐生成量平均为5.0 μg/L,经过活性炭柱后降至2.7 μg/L。当臭氧投加量为2.0 mg/L、H₂O₂的投加量为0.2 mg/L时,臭氧柱出水中溴酸盐浓度降至0.8 μg/L,经过活性炭柱后几乎全部去除。

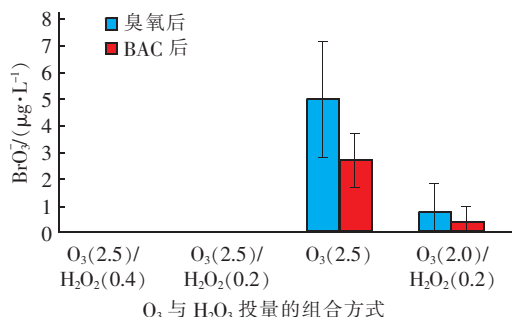


图6 O₃/H₂O₂—BAC组合工艺中溴酸盐浓度的变化

Fig. 6 Change of BrO₃⁻ concentration in O₃/H₂O₂—BAC process

综上所述,在硝基苯与溴离子共存的条件下,当O₃投加2.5 mg/L、H₂O₂投加0.4 mg/L时,O₃/H₂O₂—BAC组合工艺去除有机物以及控制溴酸盐的效果较好。当O₃投加2.5 mg/L、H₂O₂投加0.2 mg/L时,去除有机物的效果略低于H₂O₂投加量为0.4 mg/L的,但仍能满足保障安全出水的要求。同时投加低浓度的O₃(2.0 mg/L)时,由于H₂O₂的加入,其去除硝基苯、常规污染物(UV₂₅₄、COD_{Mn})及控制溴酸盐的能力强于单纯投加2.5 mg/L臭氧的,而且降低了运行成本。

3 结论

以臭氧深度处理中试为基础,考察了O₃/H₂O₂—BAC组合工艺的运行效果。结果表明,O₃/

H₂O₂—BAC 组合工艺控制和去除溴酸盐的效果明显优于常规 O₃—BAC 工艺;在低、中、高溴离子浓度条件下,O₃/H₂O₂—BAC 组合工艺能够有效控制溴酸盐的生成。与仅投加 O₃ 相比,加投 H₂O₂ 能够明显提高硝基苯去除率,当臭氧投加量为 2.0 mg/L、H₂O₂ 投加量为 0.2 mg/L 时,O₃/H₂O₂ 单元对硝基苯的去除率仍然略高于单独投加 2.5 mg/L 臭氧的,提高污染物去除效果的同时降低了运行成本。

参考文献:

- [1] WU C Y, GAO Z, ZHOU Y X, *et al.* Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation – biological aerated filter [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(3): 543 – 549.
- [2] DING P Y, CHU L B, WANG J L. Advanced treatment of petrochemical wastewater by combined ozonation and biological aerated filter [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(4): 9673 – 9682.
- [3] 俞沈晶,唐志鹏,张亚超,等. MBR + 臭氧组合工艺处理印染废水案例分析 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(8): 104 – 107.
- YU Shenjing, TANG Zhipeng, ZHANG Yachao, *et al.* Case analysis of printing and dyeing wastewater treatment project with a combined process of MBR and ozonation [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(8): 104 – 107 (in Chinese).
- [4] YANG J X, LI J, DONG W Y, *et al.* Enhancement of bromate formation by pH depression during ozonation of bromide-containing water in the presence of hydroxylamine [J]. *Water Research*, 2017, 109: 135 – 143.
- [5] 孟宁,孙贤波,唐林. O₃/H₂O₂ 氧化法处理油田采油废水的试验研究 [J]. *工业水处理*, 2019, 39(8): 86 – 89.
- MENG Ning, SUN Xianbo, TANG Lin. Study on experiment of oil-extraction wastewater treatment by O₃/H₂O₂ oxidation process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(8): 86 – 89 (in Chinese).
- [6] 马军,石枫华. O₃/H₂O₂ 氧化工艺去除水中硝基苯的研究 [J]. *环境科学*, 2002, 23(5): 67 – 71.
- MA Jun, SHI Fenghua. Study on removal of nitrobenzene in water by O₃/H₂O₂ [J]. *Environmental Science*, 2002, 23(5): 67 – 71 (in Chinese).
- [7] SAFARZADEH-AMIRI A. O₃/H₂O₂ treatment of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) in contaminated waters [J]. *Water Research*, 2001, 35(15): 3706 – 3714.
- [8] 王永京. 基于溴酸盐控制的 H₂O₂ 投加对含溴离子水源臭氧深度处理工艺的影响 [D]. 北京:中国科学院大学, 2013.
- WANG Yongjing. The Impact of H₂O₂ Addition on Advanced Treatment of Bromide-containing Source Water as H₂O₂ Was Applied for Bromate Control [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013 (in Chinese).
- [9] 武福平,张超,王倩,等. O₃/UV/H₂O₂ 对石化二级出水的深度处理研究 [J]. *工业水处理*, 2015, 35(10): 31 – 34.
- WU Fuping, ZHANG Chao, WANG Qian, *et al.* Study on the advanced treatment of petrochemical secondary effluent by O₃/UV/H₂O₂ technology [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(10): 31 – 34 (in Chinese).
- [10] 卓亚昆,盛梅,韩跃飞,等. O₃/H₂O₂ 氧化工艺深度处理胞苷酸生产废水 [J]. *工业水处理*, 2018, 38(10): 79 – 82.
- ZHUO Yakun, SHENG Mei, HAN Yuefei, *et al.* O₃/H₂O₂ oxidation process for the advanced treatment of wastewater from cytidine 5'-monophosphate production [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(10): 79 – 82 (in Chinese).

作者简介:李磊(1982—),男,黑龙江哈尔滨人,硕士,高级工程师,主要从事给排水设计及水环境综合整治工作。

E-mail: 43131623@qq.com

收稿日期:2020-10-26

修回日期:2020-12-15

(编辑:任莹莹)