

臭氧催化氧化抑制溴酸盐生成效能的研究

韩帮军¹, 马军^{1*}, 张涛¹, 韩宏大², 沈莉萍³, 张立珠¹

(1. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150090; 2. 天津自来水集团有限公司, 天津 300040; 3. 嘉源给排水有限公司, 嘉兴 314000)

摘要:研究了饮用水臭氧催化氧化过程中溴酸盐的生成特点与控制效能. 结果表明, 臭氧衰减过程中 $c \times t$ 值大小与 BrO_3^- 生成明显相关. 加入臭氧催化剂能使剩余臭氧含量降低 60.0% ~ 77.4%, 并使臭氧 ID 反应持续的时间由 4.3 min 延长至 6.8 min, 明显降低了臭氧衰减过程中的 $c \times t$ 值. 生产运行结果表明, 臭氧催化氧化使 BrO_3^- 的生成能力平均降低了 51.7%, 能明显抑制 BrO_3^- 生成.

关键词: 臭氧催化氧化; 溴酸盐; $\bullet\text{OH}$; $c \times t$ 值; ID 阶段; 剩余臭氧; H_2O_2

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0665-06

Influence of Catalytic Ozonation Process on Suppressing Bromate Formation Potential in Drinking Water Treatment

HAN Bang-jun¹, MA Jun¹, ZHANG Tao¹, HAN Hong-da², SHEN Li-ping³, ZHANG Li-zhu¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Tianjin Water Works Group Co. Ltd, Tianjin 300040, China; 3. Jiayuan Water and Waste Water Co. Ltd, Jiaxing 314000, China)

Abstract: An investigation is given to the bromate formation of catalytic ozonation in treating drinking water. It is shown that the $c \times t$ value of ozone depletion stage plays a more important role in BrO_3^- formation. Catalyst addition not only reduces the residual ozone content by 60.0% ~ 77.4% but also extends the ozone ID stage time from 4.3 min to 6.8 min, which makes the ozone $c \times t$ value shorter. A full-scale study indicates a very effective strength and performance of catalytic ozonation in controlling BrO_3^- formation and it is able to suppress BrO_3^- formation potential by 51.7% on average.

Key words: catalytic ozonation; bromate; $\bullet\text{OH}$; $c \times t$ value; ID stage; residual ozone; H_2O_2

溴离子含量较高的地表水、地下水经臭氧氧化后生成溴酸盐的情况比较普遍. 在给水处理中, 溴酸盐(BrO_3^-)是最受关注的臭氧化无机副产物, 它被国际癌症研究机构定为 2B 级潜在致癌化合物. 我国《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)中明确要求, 饮用水中的 BrO_3^- 含量不得高于 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

迄今, 关于溴酸盐的生成机理已有大量的研究. 在此基础上形成的抑制溴酸盐生成的途径主要有: 改变水质条件, 如降低 pH 值^[1]、水温^[2]等; 添加化学物质, 如加氨^[3]、 H_2O_2 ^[4]等; 改变臭氧化条件, 如降低臭氧投量^[5]、缩短臭氧化接触时间, 改变反应器的池型^[1]、改变臭氧的投加方式^[6]等. 此外, 对已经生成的溴酸盐, 可以采用活性炭还原法、二价铁离子还原法、UV 照射以及离子交换树脂法等去除^[1]. 在大规模的饮用水处理中, 向水中添加化学物质来抑制溴酸盐生成可能会对其它水质指标的改善带来压力^[7], 而改变水质条件在实际操作上不方便, 对生成后的溴酸盐进行去除也是被动的. 臭氧氧化是生成溴酸盐的关键环节, 对该环节进行强化应该是控制溴酸盐的一条重要途径.

臭氧催化氧化可以提高污染物的去除效果^[8,9], 是具有发展潜力的高级氧化除污染技术. 许多文献曾报道了臭氧催化氧化对溴酸盐生成的影响^[10,11]. 有些研究表明羟基自由基($\bullet\text{OH}$)能促进溴酸盐的生成^[5,12], 但也有大量文献报道臭氧催化氧化对溴酸盐的生成有抑制作用^[4,10,11,13]. 实际水体成分复杂, 与 O_3 及 $\bullet\text{OH}$ 反应的物种是多元的. O_3 、 $\bullet\text{OH}$ 与 Br^- 、 HBrO/BrO^- 的反应均滞后于 O_3 、 $\bullet\text{OH}$ 与 NOM 的反应^[4,7], 大量的有机物会抑制 Br^- 氧化为 BrO_3^- . 而有机物的消耗往往在臭氧化的快速反应阶段 (instantaneous demand ozone, ID) 即可完成, 这导致后续臭氧缓慢衰减过程中溴酸盐的生成可能会逐渐突出. 本研究将着重探讨臭氧催化氧化过程中 $\bullet\text{OH}$ 以及臭氧衰减过程对溴酸盐生成的影响, 以寻求控制溴酸盐的有效途径.

收稿日期: 2007-03-28; 修订日期: 2007-06-01

基金项目: 教育部重大培育基金项目(705013); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601140)

作者简介: 韩帮军(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水深度处理技术, E-mail: hanbangjun1978@163.com

* 通讯联系人, E-mail: majun_hit@163.com

1 材料与方法

1.1 实验装置

试验在华北与华东地区的 2 家给水厂展开. 在华北地区作小试与中试研究, 以黄河与滦河水体为水源, 主要探讨溴酸盐的生成特点. 在华东地区进行生产性试验与应用研究, 采用“臭氧催化氧化-生物活性炭”深度处理工艺, 以京杭大运河水体为水源, 主要考察实际应用中溴酸盐生成量的变化. 臭氧催化氧化小试试验为静态试验, 臭氧接触时间为 0 ~ 25 min, 反应器容积为 5 L; 中试试验为上向流臭氧催化氧化鼓泡塔连续流试验, 处理水量为 $60 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$, 臭氧停留时间为 15.7 min. 生产应用中的臭氧催化氧化接触池处理能力为 $30\,000 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$, 臭氧停留时间为 12 min.

臭氧分解催化剂的有效成分为本课题组前期开发出的富含表面羟基的过渡金属氧化物(FeOOH), 将其按一定比例负载于载体上, 填充于臭氧化接触反应池内.

1.2 分析方法

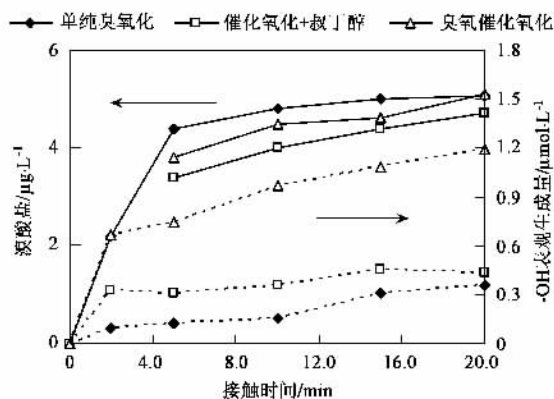
Br^- 、 HBrO/BrO^- 、 BrO_3^- 采用离子色谱测定(溴酸盐检出限为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); 剩余臭氧测定采用靛蓝二磺酸钠分光光度法^[14]; 过氧化氢采用 *N,N'*-二乙基-*p*-苯二胺法测定^[15]. 用 $\cdot\text{OH}$ 表观生成量间接表征 $\cdot\text{OH}$ 生成量, 在一定条件下, 足够量硝基苯捕捉到的 $\cdot\text{OH}$ 量作为 $\cdot\text{OH}$ 的表观生成量^[16~20].

2 结果与分析

2.1 $\cdot\text{OH}$ 对溴酸盐生成的影响

图 1 给出了仅存在 Br^- 、 O_3 与 $\cdot\text{OH}$ 的高纯水中, 不同臭氧化反应体系对溴酸盐生成的影响. 可见, 随着氧化接触时间的延长, 不论单纯臭氧化还是臭氧催化氧化中溴酸盐的生成量均逐渐增加, 在反应 5 min 后, 溴酸盐的生成速率变慢. 单纯臭氧化 5 ~ 20 min 内, 溴酸盐生成量为 $4.4 \sim 5.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 比臭氧催化氧化平均高出 5.7% 左右, 此时臭氧催化氧化过程中检测到的 $\cdot\text{OH}$ 生成量为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 是单纯臭氧化的 4.8 倍; 加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 叔丁醇后, $\cdot\text{OH}$ 生成量是未加叔丁醇前的 36.6% ~ 41.7%, $\cdot\text{OH}$ 生成反应受到抑制, 此时, 溴酸盐生成能力较单纯臭氧化平均降低了 14.4% 左右. 所以, 与单纯臭氧化相比较, $\cdot\text{OH}$ 产生能抑制溴酸盐的生成.

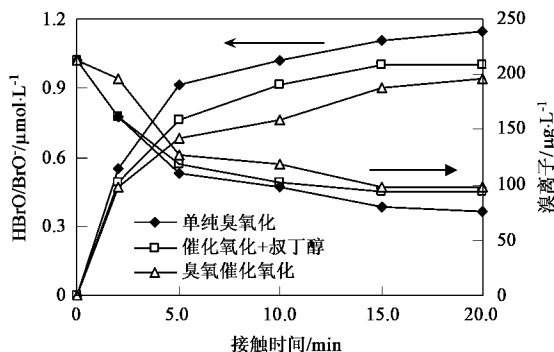
为深入分析臭氧化影响溴酸盐生成的原因, 考察了其对于溴元素分布形态的影响(图 2).



$[\text{Br}^-]_0 = 212 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{O}_3]_0 = 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水温 13°C , pH 7.20, $[\text{叔丁醇}]_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 处理水量 $60 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$

图 1 $\cdot\text{OH}$ 生成对溴酸盐生成的影响

Fig. 1 Effect of $\cdot\text{OH}$ formation on bromate formation



$[\text{O}_3]_0 = 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{叔丁醇}]_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水温 13°C , pH 7.20, 处理水量 $60 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$

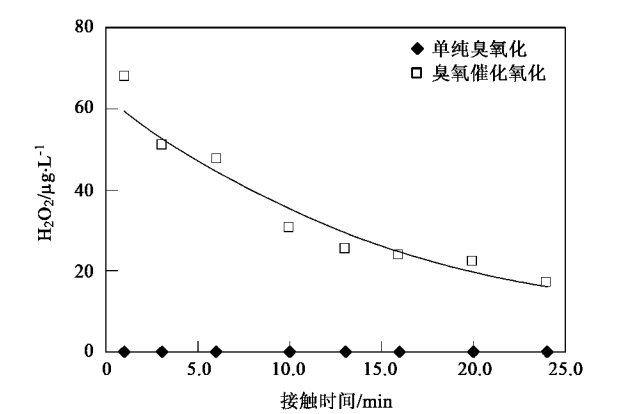
图 2 $\cdot\text{OH}$ 生成对溴化物分布的影响

Fig. 2 Effect of $\cdot\text{OH}$ formation on Br^- and HBrO/BrO^- distribution

由图 2 可见, 在各臭氧化反应体系中, 随着 Br^- 含量的减少, HBrO/BrO^- 含量是逐渐增加的. 不过, 臭氧催化氧化体系及臭氧催化氧化 + 叔丁醇反应体系中产生的 HBrO/BrO^- 量明显较单纯臭氧化中产生的少, 同时, 臭氧催化氧化及添加叔丁醇后检测到的 Br^- 含量均较单纯臭氧化中的高. 由于 HBrO/BrO^- 是 Br^- 被氧化生成 BrO_3^- 的控制步骤, 所以, $\cdot\text{OH}$ 对 HBrO/BrO^- 形成的抑制作用明显阻碍了 BrO_3^- 的生成.

图 3 给出了臭氧催化分解过程中 H_2O_2 的生成情况. 单纯臭氧化溶液中检测不到 H_2O_2 , 加入催化剂后初期, H_2O_2 产量显著增加, 这是由于瞬间生成的 $\cdot\text{OH}$ 能复合生成 H_2O_2 . 由于 Br^- 与臭氧对 H_2O_2 的消耗及臭氧含量的减少, 导致反应后期 H_2O_2 的生成量降低. 鉴于以上反应在高纯水中发生, 没有其它反

应物种,因此推断生成的 H_2O_2 能将 HBrO/BrO^- 还原为 Br^- ,导致 HBrO/BrO^- 含量下降,进而抑制了 BrO_3^- 生成,这同王祖琴等^[7]的研究结果一致.虽然臭氧催化氧化生成的 $\cdot\text{OH}$ 量是单纯臭氧化的 4.8 倍,但 BrO_3^- 生成量仅比单纯臭氧化降低 5.7% 左右(图 1),说明 $\cdot\text{OH}$ 直接抑制 BrO_3^- 生成的能力很有限.



$$[\text{O}_3]_0 = 3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Br}^-]_0 = 212 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1},$$

水温 20℃, 催化剂 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 处理水量 60 $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$

图 3 $\cdot\text{OH}$ 生成对 H_2O_2 生成的影响

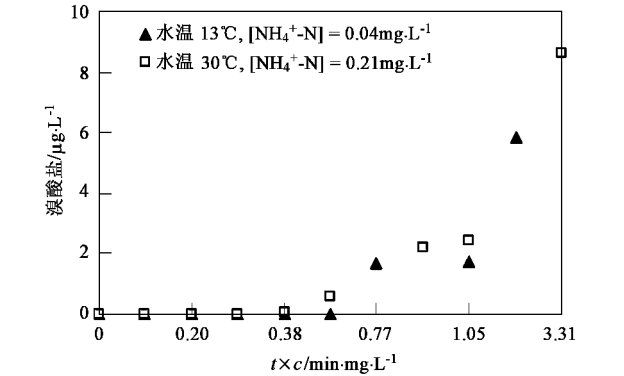
Fig.3 Effect of $\cdot\text{OH}$ formation on H_2O_2 formation

然而, $\cdot\text{OH}$ 对 BrO_3^- 的形成也有一定地促进作用.比较图 2 与图 3 可以看出,接触时间为 2 ~ 20 min 时,臭氧催化氧化加入叔丁醇前的 $\cdot\text{OH}$ 产量与 HBrO/BrO^- 生成量分别是加入叔丁醇后的 2.0 ~ 2.7 倍与 83.7% ~ 95.7%.但加入叔丁醇前的 BrO_3^- 生成量却比加入叔丁醇后多 4.5% ~ 12.5%.臭氧分子与 HBrO/BrO^- 的反应速度很慢[速率常数分别为 $< 10^{-3} \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 与 $330 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$],而 $\cdot\text{OH}$ 与 HBrO/BrO^- 的反应速率非常快[分别为 $2 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 、 $4.5 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$]. $\cdot\text{OH}$ 能迅速地氧化 HBrO/BrO^- 生成 $\text{BrO}\cdot$,继而 $\text{BrO}\cdot$ 发生歧化反应生成 BrO^- 和 $\text{BrO}_2\cdot$, $\text{BrO}_2\cdot$ 很容易被臭氧分子或者 $\cdot\text{OH}$ ($\cdot\text{OH}$ 浓度较高时)氧化成 BrO_3^- ^[7].不过 $\cdot\text{OH}$ 间的复合自消耗速率远高于其与 HBrO/BrO^- 的反应速率,导致常规水处理条件下仍没有发现水中仅存在 Br^- 与 $\cdot\text{OH}$ 2 种反应物就能生成 BrO_3^- 的现象^[10].

2.2 臭氧化 $c \times t$ 值对生成溴酸盐的影响

高纯水中 BrO_3^- 的生成试验表明, $\cdot\text{OH}$ 对 BrO_3^- 的形成与抑制均发挥微弱作用.在实际水处理中,多相催化剂是依靠载体填充在臭氧化反应器中,并不与水完全混合,其直接与水接触产生 $\cdot\text{OH}$ 的时间更短(4.0 min 左右),稳态的 $\cdot\text{OH}$ 浓度更低,而臭氧分

子直接发挥作用的时间较长(至少为 8.0 min).结合图 1 也可知,单纯臭氧化中 BrO_3^- 生成量最高,因此臭氧分子对 BrO_3^- 生成的影响不可忽视. $c \times t$ 值常用来描述臭氧化中的臭氧衰减情况,图 4 显示臭氧缓慢衰减(4.3 ~ 12.0 min)中臭氧 $c \times t$ 值对 BrO_3^- 的影响(以 ID 阶段生成的 BrO_3^- 量为基准起算).



$$\text{UV}_{254} \ 0.044 \sim 0.046 \text{ cm}^{-1}, [\text{Br}^-]_0 = 209 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1},$$

pH 值 7.1 ~ 7.9, 处理水量 60 $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$

图 4 $c \times t$ 值对溴酸盐生成的影响

Fig.4 Effect of $c \times t$ value on bromate formation

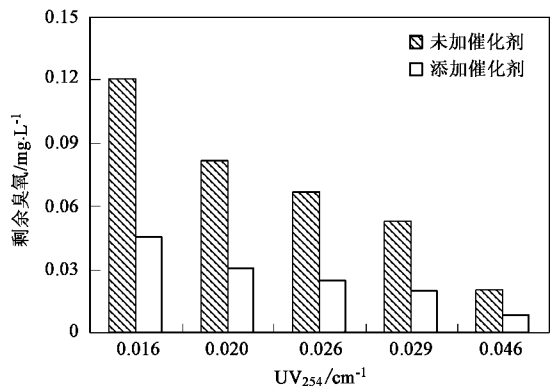
由图 4 可知,在不同水质中,随着 $c \times t$ 值的升高, BrO_3^- 生成量均逐渐增加.因此,臭氧衰减阶段的 $c \times t$ 值与溴酸盐的生成有很大相关性.减少剩余臭氧含量与缩短臭氧衰减阶段的接触时间(t)是控制溴酸盐生成的关键.

2.3 催化氧化对剩余臭氧的影响

有机物含量、水温等水质因素及臭氧投量、催化氧化作用等臭氧化条件均能影响剩余臭氧含量,分别见图 5、图 6.

由图 5 可见,当臭氧投量与接触时间一定,随进水 UV_{254} 由 0.046 cm^{-1} 降至 0.016 cm^{-1} 时,单纯臭氧化中的剩余臭氧量相应由 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 0.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.以 UV_{254} 表征的有机物与臭氧的电子亲和力非常强,有机物含量升高对剩余臭氧消减有积极影响.但通过提高进水有机物含量或者向水中投加有机物消耗臭氧势必会增加深度处理的污染负荷,也有悖于给水处理的理念,因此,这种控制剩余臭氧的途径不可取.

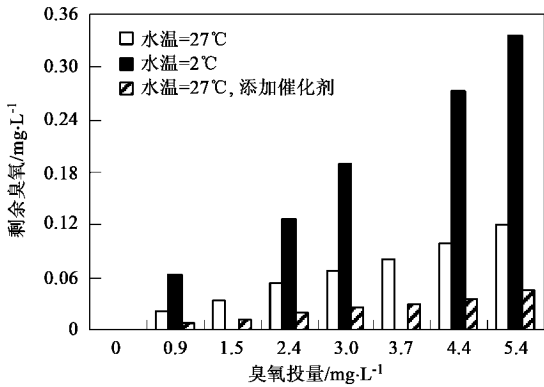
由图 6 可见(臭氧接触时间为 0 ~ 5.5 min),降低臭氧投量可以消减剩余臭氧.但在给水处理中,中间臭氧化中的臭氧投量并不高,臭氧投量过低反而不利于深度处理充分发挥其它净水功能,不能一味降低臭氧投量来抑制溴酸盐生成.



臭氧投量 $2.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投量 $100.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
接触时间 $0\sim 5.5\text{ min}$, 处理水量 $60\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$, 水温 25°C

图 5 进水有机物含量对剩余臭氧的影响

Fig.5 Effect of organics content in influent on the residual ozone concentration



pH 值 $7.7\sim 8.2$, 处理水量 $60\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$, 催化剂投量 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 臭氧投量、温度、催化作用对剩余臭氧的影响

Fig.6 Effect of O_3 dosage, temperature and catalyst on residual ozone content

升高水温, 臭氧溶解度降低, 剩余臭氧会减少. 图 6 表明, 随臭氧投量由 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $5.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水温为 2°C 时的剩余臭氧量相应比水温为 27°C 时高出 $0\sim 0.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 给水处理水量较大, 通过调节水温消减剩余臭氧不仅耗能而且也不方便.

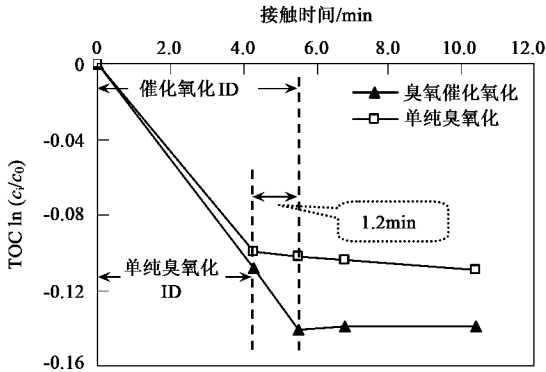
然而, 催化剂的投加对进一步消减剩余臭氧发挥积极作用. 图 5 表明, 在其它水质条件相同时, 加入催化剂能使水中的剩余臭氧减少 $0.012\sim 0.075\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 降低了 $60.0\%\sim 63.0\%$. 图 6 也清晰地表明, 随着臭氧投量由 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过程中, 催化氧化在有机物去除效果达到稳定时进一步消减了 $0\sim 0.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的剩余臭氧(消减率为 63.0%). 在华东地区应用臭氧催化氧化技术(处理水量 $30\,000\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$)的过程中, 催化剂的加入也使出

水中的剩余臭氧浓度较单纯臭氧化的平均降低 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 降低了 77.4% . 小试、中试与生产性试验均表明催化剂的这种作用源于其对臭氧消耗速率及利用效率的提高^[8], 臭氧催化氧化技术的应用可以兼顾有机物污染的控制^[8]与剩余臭氧的消减, 缓解了通过改变进水水质和臭氧化条件抑制溴酸盐的生成而对其它水处理过程带来的压力.

2.4 催化氧化对 ID 的影响

在实际应用中, 臭氧接触池的停留时间一定, 臭氧化 ID 反应阶段持续时间的长短与臭氧衰减阶段的接触时间(t)互为消长.

图 7 与图 8 分别显示 TOC 降解与臭氧分解过程中, 臭氧催化氧化对臭氧 ID 阶段持续时间的影响. 从 TOC 的降解过程看(图 7), 单纯臭氧化对有机物的去除效率在 4.3 min 左右达到稳定. 催化剂的加入使有机物的去除效率进一步增强^[8], 其对 TOC 的去除速率在 $4.3\sim 5.5\text{ min}$ 时仍接近一级反应, 臭氧的 ID 过程被延长了 1.2 min 左右.



水温 2°C , 臭氧投量 $3.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 含量 $3.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
催化剂 $100.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 处理水量 $60\text{ t}\cdot\text{d}^{-1}$

图 7 臭氧催化氧化对 TOC 降解过程中 ID 反应阶段时长的影响

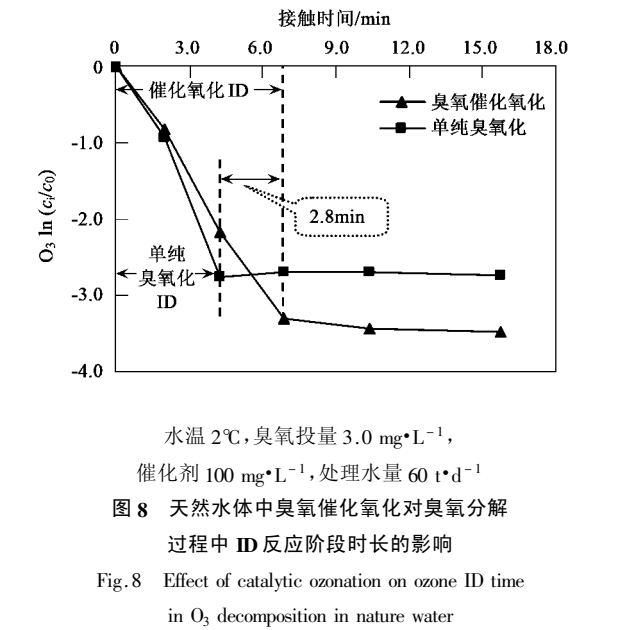
Fig.7 Effect of catalytic ozonation on ozone ID time in TOC degradation

从臭氧的衰减过程看(图 8), 在反应开始 4.3 min 左右时, 单纯臭氧化臭氧分解程度达到稳定. 加入催化剂后, 臭氧利用效率得到提高^[8], 臭氧的 ID 阶段结束于 6.8 min , 臭氧快速反应的持续时间被延长了 2.5 min 左右.

所以, 臭氧催化氧化在提高污染物去除效果的过程中, 伴随着臭氧利用效率的提高, 催化作用使臭氧 ID 阶段延长了 $1.2\sim 2.5\text{ min}$, 导致了臭氧衰减阶段接触时间 t 的缩短, 进而减小了 $c\times t$ 值.

2.5 臭氧催化氧化对溴酸盐的抑制效果

表 1 给出了 2005-11~2006-04 我国华东地区应用臭氧催化氧化技术过程中溴酸盐生成的统计数



据.原水水质为:UV₂₅₄ 0.190~0.210 cm⁻¹,TOC 6.2~8.0 mg·L⁻¹,Br⁻含量 210 μg·L⁻¹,预臭氧投量 1.0 mg·L⁻¹,中间臭氧投量 2.0 mg·L⁻¹.

表 1 长期应用中臭氧催化氧化对 BrO₃⁻ 生成的抑制效果/(μg·L⁻¹)

Table 1 Suppression of BrO₃⁻ formation by catalytic ozonation during long time operation/(μg·L⁻¹)

运行工艺	臭氧催化氧化	臭氧催化氧化-生物炭	单纯臭氧氧化	单纯臭氧氧化-生物炭
最大值	10.1	9.0	22.3	10.9
最小值	1.1	0.1	9.4	4.2
平均值	7.9	3.8	16.4	8.7
标准偏差	4.7	4.7	7.3	3.3
超标率/%	—	0	—	30

由表 1 可见,催化剂的加入使臭氧氧化中溴酸盐的生成能力平均降低 51.7%,臭氧催化氧化与生物活性炭联用后出水中溴酸盐的超标率也降到 0,这有效地支持了催化氧化抑制 BrO₃⁻ 生成发挥的积极作用.此外,当生物活性炭进水的溴酸盐含量为 10~23 μg·L⁻¹时,其中 22.5%~44.1%能被生物活性炭去除,同时发现生物活性炭出水的溴离子含量均较其进水普遍升高,这是由于活性炭利用其表面还原作用与生物作用将溴酸盐还原成了溴离子^[21].

综上,臭氧催化氧化中·OH作用与减小 $c \times t$ 值的作用,能兼顾有机物与溴酸盐的控制,但臭氧催化氧化并不能彻底根除溴酸盐的生成,还应发展臭氧催化氧化与其它工艺的联用形式才能进一步提高水

质的安全性.

3 结论

- (1) 溴酸盐的生成与臭氧 $c \times t$ 值显著相关.臭氧催化氧化过程中·OH复合生成的 H₂O₂ 能抑制 HBrO/BrO⁻ 的生成,使溴酸盐的生成能力降低 5.7%~14.4%,·OH的抑制作用有限.
- (2) 臭氧催化氧化是方便可行的降低臭氧 $c \times t$ 值的措施.臭氧催化氧化使剩余臭氧浓度降低 60.0%~77.4%,也使臭氧化 ID 阶段的持续时间延长了 1.2~2.5 min.
- (3) 生产运行结果表明,加入催化剂能使溴酸盐的生成能力平均降低 51.7%.

参考文献:

[1] Siddiqui M S, Amy G L, Rice R G. Bromate Ion Formation: A Critical Review[J]. AWWA, 1995, 87(10): 58-70.

[2] Von Gunten U, Hoigné J. Bromate Formation during ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions[J]. Environ Sci Tec, 1994, 28(7): 1234-1235.

[3] Siddiqui M S, Amy G L. Factors Affecting DBP Formation During Ozone-Bromide Reactions[J]. AWWA, 1993, 85(1): 63-72.

[4] 浣晓丹,罗岳平译.自来水中臭氧副产物的生成及其控制[J].净水技术,2000,18(3): 41.

[5] Westerhoff P, Song R, Amy G L, et al. NOMs Role in Bromine and Bromate Formation During Ozonation[J]. AWWA, 1998, 89(11): 82-94.

[6] 李继,董文艺,贺彬,等.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): 1-4.

[7] 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.

[8] 马军,韩帮军,张涛,等.臭氧多相催化氧化处理微污染水的中试研究[J].环境科学学报,2006,26(9): 1-8.

[9] 韩帮军,马军,陈忠林,等.臭氧催化氧化/生物活性炭对氯化消毒副产物的控制[J].中国给水排水,2006,22(17): 18-21, 25.

[10] 莫德清,韦平英,周檀.臭氧在水处理中的制约因素及缓解措施[J].桂林学院学报,2002,22(3): 366.

[11] 阎志刚.饮用水处理中的臭氧氧化及其相关氧化工艺[J].科技情报开发与经济,2004,14(1): 157.

[12] Von Gunten U, Bruchet A, Costentin E. Bromate Formation in Advanced Oxidation Processes[J]. AWWA, 1996, 88(6): 53-65.

[13] Speitel Jr G E, Symons J M, Mialaret M J, et al. AOP/Biofilm Process for DOX Precursors[J]. AWWA, 2000, 92(10): 59-73.

[14] 张全忠,吴潘,梁斌,等.液相中臭氧浓度的检测[J].工业水处理,2001,21(4): 30-32.

[15] Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric Method for the Determination of Low Concentrations of Hydrogen Peroxide by the Peroxidase Catalyzed Oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine[J]. Wat Res, 1988, 22(9): 1109-1115.

[16] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical Review

- of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution[J]. Phys Chem Reference Data, 1988, **17**: 513-886.
- [17] 隋铭皓. MnO_x/GAC 多相催化臭氧氧化水中难降解有机污染物效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.9.
- [18] 张涛. 羟基氧化铁催化臭氧氧化水中有机物研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.23-24.
- [19] Hoigné J, Bader H. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. Part I. Non-dissociating Organic Compounds[J]. Wat Res, 1983, **17**: 173-183.
- [20] Beltrán F J, Encinar J M, Alonso M A. Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in Water. 1. Single Ozonation[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, **37**: 25-31.
- [21] Kirisits M J, Snoeyink V L, Inan H, *et al.* Water Quality Factors Affecting Bromate Reduction In Biological Active Carbon Filters[J]. Wat Res, 2001, **35** (4): 891-900.