

张正斌, 颜勇, 谢美萍, 等. 紫外/亚硫酸盐体系去除溴酸盐的机制与效能[J]. 净水技术, 2022, 41(6):39-47,89.

ZHANG Z B, YAN Y, XIE M P, et al. Mechanism and efficiency of UV/sulfite system for bromate removal[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6):39-47,89.



扫我试试?

## 紫外/亚硫酸盐体系去除溴酸盐的机制与效能

张正斌<sup>1</sup>, 颜勇<sup>1</sup>, 谢美萍<sup>1</sup>, 陈晗<sup>2</sup>, 林涛<sup>2,\*</sup>

(1. 江苏长江水务股份有限公司, 江苏扬州 225002; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

**摘要** 文中介绍了自然水体[溶解氧(DO)质量浓度为(8.0±0.3) mg/L]中,紫外/亚硫酸盐/DO(UV/sulfite/DO)体系对溴酸盐(以BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>计)的去除效能及活性物质作用机制。UV/sulfite/DO体系首先产生水合电子(e<sub>aq</sub><sup>-</sup>)、氢原子自由基(H·)和亚硫酸根自由基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)等活性物质,同时在自然水体作用下,产生硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、羟基自由基(·OH)和超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)等氧化性自由基。e<sub>aq</sub><sup>-</sup>和H·主要将BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原为Br<sup>-</sup>,经竞争动力学试验测定H·与BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的二级反应速率常数为(4.83±0.03)×10<sup>7</sup> L/(mol·s)。SO<sub>3</sub><sup>-</sup>对BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除没有影响,但其经DO氧化链式反应产生的SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和·OH可通过氧化Br<sup>-</sup>二次生成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>而对BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的去除表现出抑制作用。

**关键词** 紫外/亚硫酸盐体系 溴酸盐 活性物质 机制 效能

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)06-0039-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.06.006

## Mechanism and Efficiency of UV/Sulfite System for Bromate Removal

ZHANG Zhengbin<sup>1</sup>, YAN Yong<sup>1</sup>, XIE Meiping<sup>1</sup>, CHEN Han<sup>2</sup>, LIN Tao<sup>2,\*</sup>

(1. Jiangsu Changjiang Water Co., Ltd., Yangzhou 225002, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract** In this paper, the removal efficiency of bromate (calculated by BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and the mechanism of action of active substance by UV/sulfite/DO (UV/sulfite/DO) system in natural water [dissolved oxygen (DO) mass concentration of (8.0±0.3) mg/L] was introduced. UV/sulfite/DO system primarily produced reactive species including hydrated electron (e<sub>aq</sub><sup>-</sup>), hydrogen atom (H·) and sulfite radical (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), and simultaneously generated oxidative radicals including sulfate radical (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), hydroxyl radical (·OH) and superoxide radical (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) under the action of natural water. e<sub>aq</sub><sup>-</sup> and H· were responsible for the reduction of BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> to Br<sup>-</sup>. According to the competition kinetics, the second-order reaction rate constant of H· with BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> was determined to be (4.83±0.03)×10<sup>7</sup> L/(mol·s). SO<sub>3</sub><sup>-</sup> showed no effect on the removal of BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, whereas SO<sub>4</sub><sup>-</sup> and ·OH produced from SO<sub>3</sub><sup>-</sup> inhibited the removal of BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> via oxidize Br<sup>-</sup> to form BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> secondarily.

**Keywords** UV/sulfite system bromate active substance mechanism efficiency

[收稿日期] 2021-11-03

[基金项目] 国家自然科学基金: 饮用水长距离输配中余氯与微生物介导联合作用下卤代腈变化机制与控制研究(51978238)

[作者简介] 张正斌(1969—),男,工程师,主要从事市政给排水水处理与研究,E-mail:575250561@qq.com。

[通信作者] 林涛(1978—),男,教授,主要从事饮用水安全保障、水厂节水与排泥水安全回用、突发水污染应急等方面的研究与应用工作,E-mail:hit\_lintao@163.com。

溴酸盐(以BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>计)具有高致癌性而被世界卫生组织(WHO)以及我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定其在饮用水中质量浓度不得超过10 μg/L。当前,针对BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的控制多基于调控其前体物溴离子(Br<sup>-</sup>)经臭氧氧化生成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的过程,但当水源水中Br<sup>-</sup>含量较高时,水处理过程中臭氧出水往往面临BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>超标的问题。如卢宁等<sup>[1]</sup>对含有103.5 μg/L Br<sup>-</sup>的长江水进行臭氧氧

化时,生成了  $15.2 \mu\text{g/L}$  的  $\text{BrO}_3^-$ ,这远远超出了我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定的限值要求。水处理过程生成的  $\text{BrO}_3^-$  通常难以通过常规工艺或臭氧生物活性炭工艺有效去除,因此,亟待开发和应用新型工艺对已生成的  $\text{BrO}_3^-$  进行有效去除。

紫外/亚硫酸盐工艺(UV/sulfite)已被证明是一种实现污染物高效去除的高级处理工艺。该工艺在无氧环境下是高级还原工艺[如氮气( $\text{N}_2$ )条件下,称作UV/sulfite/ $\text{N}_2$ 体系],得益于其能产生高还原能力的还原性电子( $e_{\text{aq}}^-$ ,氧化还原电位为 $-2.9 \text{ V}$ )和氢原子自由基( $\text{H}\cdot$ ,氧化还原电位为 $-2.3 \text{ V}$ ),被认为是还原去除  $\text{BrO}_3^-$  最有效的工艺之一<sup>[21]</sup>。然而目前关于UV/sulfite/ $\text{N}_2$ 体系去除  $\text{BrO}_3^-$  的作用机制尚存在争议,例如部分学者认为  $e_{\text{aq}}^-$  和亚硫酸根自由基( $\text{SO}_3^-$ )是还原去除  $\text{BrO}_3^-$  的主要活性物质,而  $\text{H}\cdot$  对  $\text{BrO}_3^-$  的还原作用可以忽略<sup>[3-4]</sup>。另有学者认为  $e_{\text{aq}}^-$  主导了  $\text{BrO}_3^-$  的还原, $\text{SO}_3^-$  相对较弱的还原性对  $\text{BrO}_3^-$  的去除影响不大<sup>[5-6]</sup>。由此可见,基于  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{SO}_3^-$  和  $\text{H}\cdot$  去除  $\text{BrO}_3^-$  的作用机理缺乏系统性研究。水中不可避免会存在一定含量的溶解氧(DO)(饮用水中DO质量浓度一般为 $5 \sim 10 \text{ mg/L}$ ),UV/sulfite工艺应用于实际水处理中时,DO的存在可能部分氧化  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{H}\cdot$  和  $\text{SO}_3^-$  形成氧化性自由基,如硫酸根自由基( $\text{SO}_4^-$ )等,从而使UV/sulfite工艺成为集高级氧化和高级还原于一体的新型高级处理工艺(UV/sulfite/DO体系)。已有研究证明UV/sulfite/DO体系对水中难降解有机物如磺胺甲恶唑<sup>[7]</sup>、碘帕醇<sup>[8]</sup>、双酚A<sup>[9]</sup>、多氯联苯<sup>[10]</sup>等具有同时氧化和还原的协同增强降解效能,但在氧化性自由基存在下,其对  $\text{BrO}_3^-$  去除的影响作用尚不清楚。

因此,本文主要考察了自然水体中DO质量浓度为 $(8.0 \pm 0.3) \text{ mg/L}$ 时,UV/sulfite体系去除  $\text{BrO}_3^-$  的影响;系统研究了去除  $\text{BrO}_3^-$  的主要活性物质介导机制,明确了UV/sulfite/DO体系中氧化性自由基对  $\text{BrO}_3^-$  还原脱溴的抑制机理。本研究对溴酸盐的去除机制提供了新的见解,可为UV/sulfite体系应用于  $\text{BrO}_3^-$  的去除提供科学依据。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试剂:溴酸钠(99.5%);抗坏血酸(>99.0%),

购于麦克林化学试剂有限公司(中国);亚硫酸钠(98.0%);硝基蓝四唑(NBT,98%),购于阿拉丁化学试剂有限公司(中国);乙醇(EtOH,75%);叔丁醇(TBA,>99.5%);硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ,>99.0%);亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ,>99.0%),购自国药集团化学试剂有限公司(中国);自旋捕获试剂5,5-二甲基-1-吡咯啉N-氧化物(DMPO,97.0%),购自东京化学工业株式会社;配制溶液的超纯水采用Millipore超纯水净化系统(Millipore Milli-Q Gradient, Billerica, USA)制备。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 试验装置

UV/sulfite/DO体系试验反应器如图1所示,该装置主要由低压紫外灯、反应容器、磁力搅拌系统、控温系统和暗箱这5部分组成。紫外灯室内选用了3根功率均为 $10 \text{ W}$ 的低压汞灯,型号为Heraeus GPH212T5L/4,辐射波长为 $254 \text{ nm}$ ;紫外灯室安装于暗箱内的正中心上方,紫外光束通过一根圆柱形管直射进入反应溶液中;玻璃反应容器的容积为 $250 \text{ mL}$ ,内径为 $8 \text{ cm}$ ;玻璃反应容器内反应溶液液面距离紫外灯室的中心 $30 \text{ cm}$ ;暗箱的作用是屏蔽其他光源如太阳光对反应的影响;磁力搅拌系统由反应容器下方的磁力搅拌器和容器内磁转子组成;控温系统采用水循环控制,温度传感器实时监测反应过程的温度变化;暗箱内侧安装微型直流风机以提供足够的空气流;每次开展试验前均将紫外灯提前开启 $30 \text{ min}$ 以稳定光源输出。经测量, $254 \text{ nm}$ 处的紫外辐照光强( $I_0$ )和有效路径( $L$ )分别为 $2.61 \times 10^{-7} \text{ Einstein/s}$ 和 $3.43 \text{ cm}$ 。光在反应容器中为准直光束,光的辐照面积为 $50.27 \text{ cm}^2$ ,因此,反应容器单位面积上的平均紫外光强( $I_s$ )为 $5.19 \times 10^{-9} \text{ Einstein}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ 。已知摩尔常数(NA)为 $6.022 \times 10^{23}$ ,普朗克常量为 $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,辐照波长为 $254 \text{ nm}$ ,则可将  $I_s$  换算为 $2.43 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

#### 1.2.2 试验方案

试验开始前,将紫外灯管预热 $30 \text{ min}$ 以保证光源稳定输出。采用超纯水配制 $200 \text{ mL}$ 含 $20 \mu\text{mol}$   $\text{BrO}_3^-$ 的溶液,并加入 $2 \text{ mmol}$ 的磷酸盐缓冲溶液调节反应溶液的pH值为 $7.0 \pm 0.2$ ,然后转移至玻璃反应容器中,调节进出冷却水控制并采用温度传感器监测反应温度为 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,加入含 $200 \mu\text{mol}$  sulfite

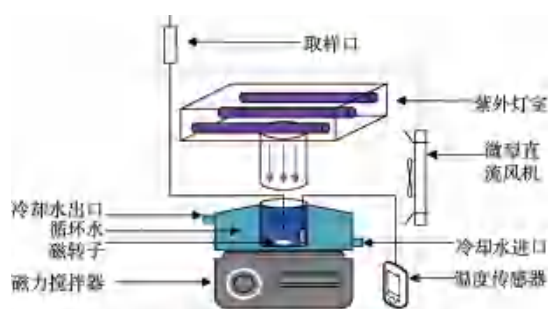


图1 UV/Sulfite/DO 体系试验装置

Fig.1 Experimental Set-Up of UV/Sulfite/DO System

的溶液(UV 辐照试验除外)后迅速开展 UV、sulfite、UV/sulfite/N<sub>2</sub> 和 UV/sulfite/DO 体系对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除试验,在反应时间为 10、20、30 min 时取样 20 mL,测定 sulfite 的剩余浓度并加入摩尔当量的过硫酸盐溶液以中和剩余的 sulfite,然后采用 0.22 μm 膜过滤水样并迅速采用离子色谱仪测定 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量。每组试验进行 3 次,结果取平均值。

UV/sulfite/DO 体系中氧化性自由基鉴定试验时分 2 次检测:取 1 mL 含有 200 μmol sulfite 的溶液加入 100 μL 含有 1 mol DMPO 的溶液,快速混合后转移至电子自旋共振波谱仪(ESR)样品管中在 UV 辐照下检测;取 1 mL 含有 200 μmol sulfite 的溶液经 UV 辐照 10 min 后,再加入 100 μL 含有 1 mol DMPO 的溶液并迅速检测 ESR 谱。

### 1.3 分析方法

BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度采用配备有电导检测器(Dionex ACES 300)、分析柱(AS19, 2 mm × 250 mm)和保护柱(AG19, 2 mm × 50 mm)的离子色谱仪(IC, Dionex ICS-2100)测定<sup>[11]</sup>,流动相是摩尔浓度为 30 mmol/L 的 KOH 水溶液,流动相流速为 0.2 mL/min,电导检测器和色谱柱的温度均为 35 °C。在此条件下,进样量为 500 μg/L 时,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的检测限为 1.0 μg/L。

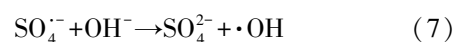
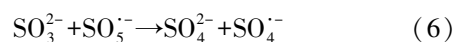
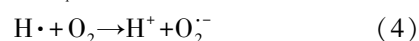
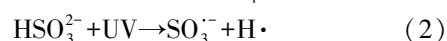
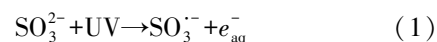
UV/sulfite/DO 体系中产生的活性物质种类可由电子自旋共振波谱仪(ESR, EMX10/12, Bruker)检测。采用 DMPO 作为自旋捕获剂进行 ESR 试验,取 5 mL 含有 200 μmol sulfite 的溶液,加入 5 mL 含有 20 μmol BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的溶液混合,在紫外辐照初期和紫外辐照 10 min 时加入 DMPO,并迅速转移至毛细管中测定 ESR 谱。电子自旋共振波谱仪的操作参数为:中心场为 0.332 0 T,扫描宽度为 0.050 0 T,微波频率为 10 mW,调制幅

度为 2 × 10<sup>-4</sup> T,扫描时间为 60 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同工艺去除溴酸盐的效能对比

在中性条件下,对比了 UV、sulfite、UV/sulfite/N<sub>2</sub> 体系和 UV/sulfite/DO 体系 [DO = (8.0 ± 0.3) mg/L] 去除 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的效能,结果如图 2(a) 所示。单独使用 UV 辐照 30 min,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除率仅为 15.0%,该结果与前人研究结果吻合<sup>[5]</sup>,说明 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 难以被低压 254 nm UV 有效去除,这是因为 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在 254 nm 处的吸光系数较低<sup>[12]</sup>。由于 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup> 的氧化还原电位(E<sup>0</sup>)为 1.4 V,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可被 sulfite 还原为 Br<sup>-</sup><sup>[11]</sup>,但单独投加 200 μmol sulfite 仅在 30 min 内去除了 8.5% 的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>,说明 sulfite 难以将 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有效还原去除。采用 UV/sulfite/N<sub>2</sub> 体系处理 30 min,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除率可被提高至 92.5%,UV 活化 sulfite 可产生强还原性的 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 和 H· 及弱还原性的 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> [式(1)~式(2)]<sup>[5]</sup>,N<sub>2</sub> 条件则保护 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、H· 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 处于稳定状态,对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除效能表现优异<sup>[5]</sup>。而在自然环境[水中 DO 质量浓度为 (8.0 ± 0.3) mg/L]下,UV/sulfite/DO 体系对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 30 min 去除率相较于 UV/sulfite/N<sub>2</sub> 体系降低了 30.5%,可能由于 DO 部分淬灭 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、H· 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,产生了超氧自由基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 等氧化性活性物质[式(3)~式(7)]<sup>[13]</sup>,削弱了体系的还原能力。对 4 种不同处理过程去除 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进行动力学模拟,具体模拟动力学方程如式(8)。



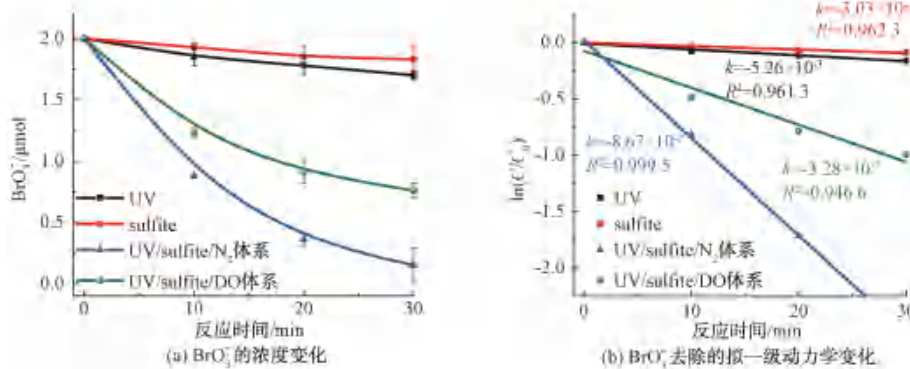
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (8)$$

其中:C<sub>t</sub>——t 时刻溶液中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 剩余物质的量, μmol;  
C<sub>0</sub>——溶液中 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 初始物质的量, μmol;



$k$ ——拟一级动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $t$ ——反应时间,  $\text{min}$ 。  
动力学结果如图 2(b) 所示,  $\text{BrO}_3^-$  经 UV、sulfite、

UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系和 UV/sulfite/DO 体系的去除均符合拟一级动力学规律, 表观速率常数分别为  $5.26 \times 10^{-3}$ 、 $3.03 \times 10^{-3}$ 、 $8.67 \times 10^{-2}$ 、 $3.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。



注: 反应条件为  $I_s = 2.43 \text{ mW/cm}^2$ ,  $[\text{sulfite}]_0 = 200 \mu\text{mol}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 20 \mu\text{mol}$ ,  
 $\text{pH}$  值 =  $7.0 \pm 0.2$ ,  $[\text{DO}] = (8.0 \pm 0.3) \text{ mg/L}$ , 温度 =  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$

图 2 不同工艺去除  $\text{BrO}_3^-$  的效能对比

Fig. 2 Comparison of  $\text{BrO}_3^-$  Removal Efficiency under Different Processes

## 2.2 UV/sulfite/DO 体系去除溴酸盐的作用机制

### 2.2.1 氧化性自由基的识别

如 2.1 小节所述, UV/sulfite/DO 体系对  $\text{BrO}_3^-$  去除的拟一级动力学常数相较于 UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系小 1.6 倍, 但相较于 UV 和 sulfite 体系大 15.5 倍和 27.6 倍, 这说明 DO 可能部分淬灭了 UV 活化 sulfite 产生的  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{H}\cdot$  和  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  [式(2)~式(6)], 进而生成了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等氧化性自由基<sup>[13]</sup>。为探明 UV/sulfite/DO 体系中存在的氧化性自由基, 采用 ESR 技术对体系中产生的氧化性自由基进行了识别, DMPO 作为常用的自由基捕获剂可用来捕获  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  等自由基, 能与自由基发生反应生成相应加成物, 从而在自旋共振波谱上呈现不同的特征峰<sup>[14]</sup>。如图 3(a)~图 3(b) 所示, 当 UV 和 sulfite 单独作用时, ESR 波谱图中未出现明显自由基特征峰; 而在 UV/sulfite/DO 体系反应刚开始时检测出超精细分裂常数为  $14.43 \text{ G}$  ( $\alpha_{\beta\text{-H}} = 15.83 \text{ G}$ ) 的 1:1:1:1 特征峰, 对应  $\text{DMPO}\text{-SO}_3^{\cdot-}$  加成物<sup>[15]</sup>, 证明了  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  的产生 [图 3(c)]。

为进一步确定 UV/sulfite/DO 体系中由  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  与 DO 发生链式反应产生的其他自由基, 将 UV/sulfite/DO 反应 10 min 后再加入摩尔浓度为  $1 \text{ mmol/L}$  的 DMPO, 如图 3(d) 所示, ESR 波谱检测出超精细分

裂常数为  $14.8 \text{ G}$  ( $\alpha_{\text{H}} = \alpha_{\text{N}}$ ,  $\alpha_{\text{H}}$  和  $\alpha_{\text{N}}$  分别代表 H 和 N 的超精细分裂常数) 的对应  $\text{DMPO}\text{-}\cdot\text{OH}$  加成物的 1:2:2:1 特征峰, 和超精细分裂常数为  $13.2 \text{ G}$  ( $\alpha_{\text{H}} = 0.78, 1.48, 9.6 \text{ G}$ ,  $\alpha_{\text{N}} = 13.2 \text{ G}$ ) 的对应  $\text{DMPO}\text{-SO}_4^{\cdot-}$  加成物的 1:1:1:1:1:1 特征峰<sup>[14]</sup>, 说明了体系中次级自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的产生。因为  $\text{DMPO}\text{-SO}_4^{\cdot-}$  加成物可以快速 ( $\text{DMPO}\text{-SO}_4^{\cdot-}$  在水中的半衰期约为  $95 \text{ s}$ <sup>[16]</sup>) 与  $\text{H}_2\text{O/OH}^-$  反应生成  $\text{DMPO}\text{-}\cdot\text{OH}$  加成物, 可以推测  $\cdot\text{OH}$  的产生可能是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\text{H}_2\text{O/OH}^-$  发生亲核取代所致。

硝基蓝四唑 (NBT) 是一种广泛用于检测  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的生化试剂, 因为 NBT 可与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  反应生成特异性的单甲瓩有机物, 而单甲瓩在波长  $530 \text{ nm}$  处具有最大的摩尔吸光系数 [ $\epsilon_{530} = 15\,000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ]<sup>[17]</sup>。因此, 本研究中采用 NBT 作为探针检测  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的生成。如图 3(e) 所示, 单独检测  $1 \text{ mmol/L}$  NBT 溶液时紫外可见吸收光谱仅检测出波长为  $255 \text{ nm}$  处的特征峰。在 UV/sulfite/DO 体系中加入  $1 \text{ mmol/L}$  NBT 后, 紫外可见吸收光谱出现  $530 \text{ nm}$  处的最大特征峰, 这表明 NBT 与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  反应产物单甲瓩的产生, 且随反应时间的延长, 特征峰的峰值变大, 证明 UV/sulfite/DO 体系中  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的产生。

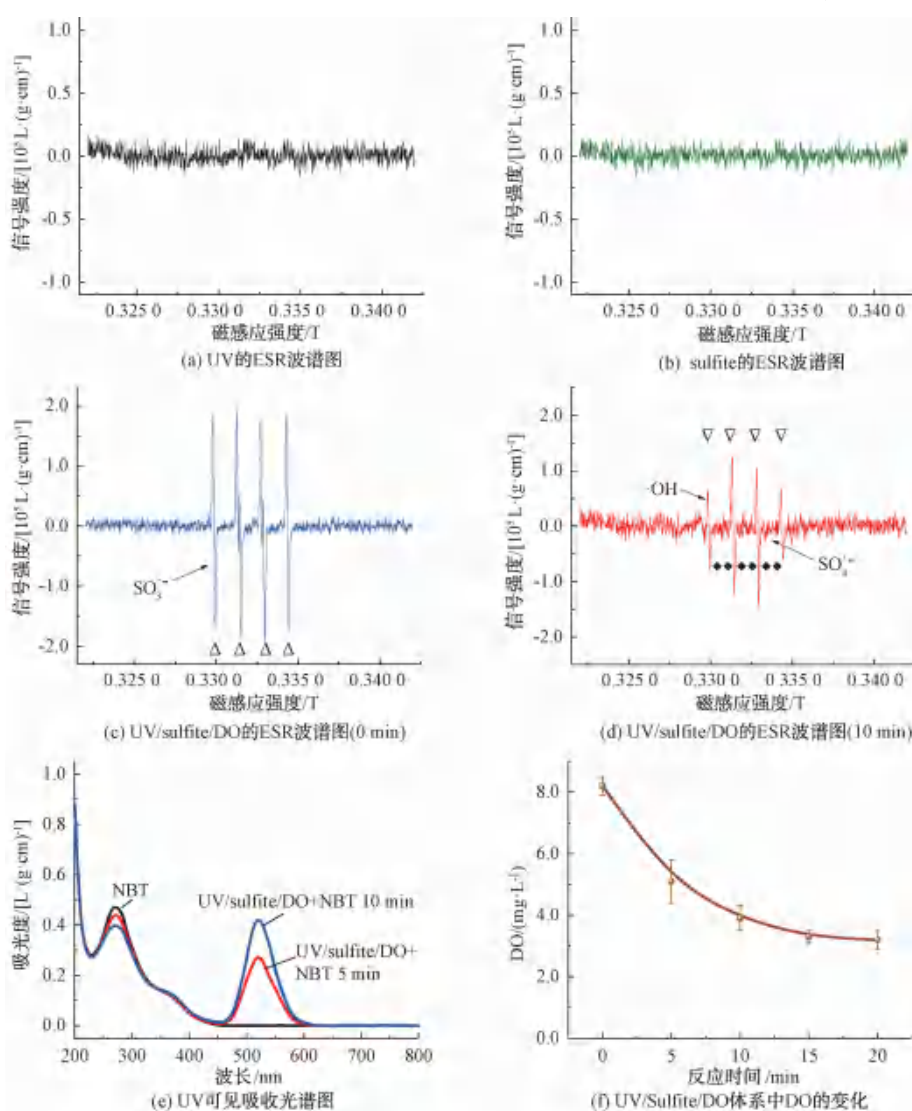
由于  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  能以二级反应速率常数为  $2.5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  的反应速率与水中 DO 发生链式反应, 最

终生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}^{[11]}$ ,  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  能分别以二级反应速率常数为  $1.9 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  和  $1.2 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  的反应速率与水中 DO 发生反应生成  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。监测溶液中 DO 的变化也可以反映  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的产生,如图 3(f)所示,溶液中 DO 质量浓度由 8.2 mg/L 降至 3.2 mg/L,证明 DO 参与了  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{H}\cdot$  和  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  的链式反应,15 min 后 DO 含量趋于稳定,可能是 sulfite 的迅速衰减和上覆空气中  $\text{O}_2$  的溶解所致。

上述结果表明,UV/sulfite/DO 体系中由于 DO 的作用产生了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ , 和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  等氧化性自由基。

### 2.2.2 还原性活性物质去除溴酸盐的作用机理

由前人的研究结果可知,  $\text{BrO}_3^-$  仅能通过还原性活性物质脱溴去除,为进一步研究 UV/sulfite/DO 体系中还原性活性物质对  $\text{BrO}_3^-$  去除的作用机理,采用淬灭试验以区分不同还原性活性物质的作用。选用  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaNO}_2$  以区分  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  的作用,其中  $\text{NaNO}_3$  可作为  $e_{\text{aq}}^-$  的淬灭剂,因为  $\text{NO}_3^-$  与  $e_{\text{aq}}^-$  的二级反应速率常数高达  $9.7 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ , 远远大于与  $\text{H}\cdot$  的二级反应速率常数;  $\text{NaNO}_2$  可同时作为  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  的淬灭剂,因为  $\text{NO}_2^-$  与  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  的二级反应速率常数分别为  $4.1 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  和  $7.1 \times 10^8$



注:反应条件为  $[\text{sulfite}]_0 = 200 \mu\text{mol}$ ,  $\text{pH}$  值 =  $7.0 \pm 0.2$ ,  $[\text{DO}] = (8.0 \pm 0.3) \text{ mg/L}$ ,  $[\text{DMPO}] = [\text{NBT}] = 1 \text{ mmol/L}$

图 3 不同反应下的 ESR 波谱图、UV 可见吸收光谱图及 UV/Sulfite/DO 体系中 DO 的变化  
Fig. 3 ESR Spectrum under Different Reactions, UV-Vis Adsorption Spectra and Evolution of DO Concentration in UV/Sulfite/DO System

$L/(\text{mol}\cdot\text{s})^{[6,18]}$ ;  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{NO}_2^-$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的二级反应速率常数均远小于其与  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  的二级反应速率常数<sup>[13]</sup>。采用式(9)计算量化不同淬灭剂消耗的每种活性物质的比例, 已知  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{BrO}_3^-$  的反应速率常数为  $3.4\times 10^9 L/(\text{mol}\cdot\text{s})^{[5]}$ ,  $\text{H}\cdot$  和  $\text{BrO}_3^-$  的反应速率常数为  $4.8\times 10^7 L/(\text{mol}\cdot\text{s})$  (详见 2.2.3 小节), 则摩尔浓度为 1 mmol/L 的  $\text{NaNO}_3$  可淬灭 99.3% 的  $e_{\text{aq}}^-$ , 1 mmol/L 的  $\text{NaNO}_2$  可淬灭 98.4% 的  $e_{\text{aq}}^-$  及 99.9% 的  $\text{H}\cdot$ 。

$$P = \frac{k_{\text{R-S}} \times [\text{S}]}{k_{\text{R-BrO}_3^-} \times [\text{BrO}_3^-]_0 + k_{\text{R-S}} \times [\text{S}]} \times 100\% \quad (9)$$

其中:  $k_{\text{R-S}}$  —— 活性物质经淬灭剂淬灭的二级反应速率常数,  $L/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ;

$k_{\text{R-BrO}_3^-}$  —— 活性物质与  $\text{BrO}_3^-$  反应的二级反应速率常数,  $L/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ;

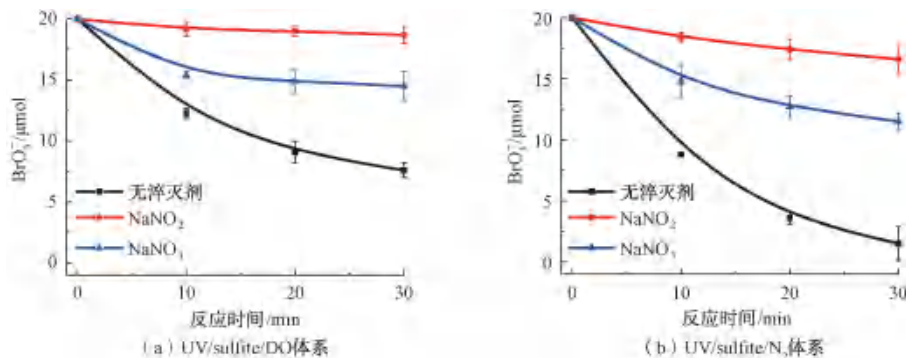
$[\text{S}]$  —— 淬灭剂加入的物质的量, mol;

$[\text{BrO}_3^-]_0$  ——  $\text{BrO}_3^-$  的初始物质的量, mol。

淬灭试验结果如图 4 所示, 加入 1 mmol/L  $\text{NaNO}_2$  后, UV/sulfite/DO 体系中  $\text{BrO}_3^-$  的去除率从 62.0% 显著降至 6.5%, UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系中  $\text{BrO}_3^-$

的去除率也从 92.5% 显著降至 17.0%, 说明  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  是  $\text{BrO}_3^-$  去除的主要活性物质。经 1 mmol/L  $\text{NaNO}_2$  淬灭  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  后, UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系对  $\text{BrO}_3^-$  的去除率(17.0%)与仅 UV 辐照的去除率(15.0%)相当, 说明  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  对  $\text{BrO}_3^-$  的还原作用几乎可以忽略。加入 1 mmol/L  $\text{NaNO}_3$  淬灭  $e_{\text{aq}}^-$  后, UV/sulfite/DO 体系中  $\text{BrO}_3^-$  的去除率从 62.0% 降至 27.5%, UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系中  $\text{BrO}_3^-$  的去除率也从 92.5% 下降至 42.5%, 说明  $e_{\text{aq}}^-$  对  $\text{BrO}_3^-$  去除的贡献率较  $\text{H}\cdot$  的贡献率更高。这与还原性活性物质的氧化还原电位大小相一致,  $e_{\text{aq}}^-$  相比  $\text{H}\cdot$  的还原性更强( $e_{\text{aq}}^-$  的氧化还原电位为  $-2.9 \text{ V}$ ,  $\text{H}\cdot$  的氧化还原电位为  $-2.3 \text{ V}$ )<sup>[18]</sup>, 而  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  的氧化还原电位为  $0.63\sim 0.84 \text{ V}$ , 被认为是一种弱氧化剂, 因此, 对  $\text{BrO}_3^-$  的还原去除没有影响。

当利用 1 mmol/L  $\text{NaNO}_2$  淬灭  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  后, UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系可在 30 min 内去除 17.0% 的  $\text{BrO}_3^-$ , 但 UV/sulfite/DO 体系对  $\text{BrO}_3^-$  的去除率仅为 6.5%, 且明显低于 UV 辐照 30 min 对  $\text{BrO}_3^-$  的去除率(18.0%), 这说明 UV/sulfite/DO 体系中存在的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  等氧化性自由基可能抑制  $\text{BrO}_3^-$  的还原去除或又促进了  $\text{BrO}_3^-$  的二次生成。



注: 反应条件为  $I_s = 2.43 \text{ mW/cm}^2$ ,  $[\text{sulfite}]_0 = 200 \mu\text{mol}$ ,  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 20 \mu\text{mol}$ , pH 值 =  $7.0 \pm 0.2$ ,  $[\text{DO}] = (8.0 \pm 0.3) \text{ mg/L}$ , 温度 =  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaNO}_2] = [\text{NaNO}_3] = 1 \text{ mmol/L}$

图 4 不同淬灭剂对  $\text{BrO}_3^-$  去除的影响

Fig. 4 Effects of Different Scavengers on  $\text{BrO}_3^-$  Removal

### 2.2.3 $\text{H}\cdot$ 与溴酸盐的二级反应速率常数

由 2.2.2 小节分析可知, 在 UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系和 UV/sulfite/DO 体系去除  $\text{BrO}_3^-$  的过程中,  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  均发挥重要作用, 其中  $e_{\text{aq}}^-$  占主导作用。已报道的  $e_{\text{aq}}^-$  还原  $\text{BrO}_3^-$  的二级反应速率常数为  $3.4 \times 10^9$

$L/(\text{mol}\cdot\text{s})^{[5]}$ , 但  $\text{H}\cdot$  和  $\text{BrO}_3^-$  的二级反应速率常数仍未见报道。因此, 确定  $\text{H}\cdot$  与  $\text{BrO}_3^-$  的二级反应速率常数对明确  $\text{BrO}_3^-$  的去除效能及动力学过程具有重要意义。

选用 UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系加入 1 mmol/L  $\text{NaNO}_3$  淬灭  $e_{\text{aq}}^-$  后, 体系中仅有  $\text{H}\cdot$  作用于  $\text{BrO}_3^-$  的去除, 采

用 20 μmol 三氯甲烷 (TCM) 作为参比物开展竞争反应试验, 因为 TCM 既不能与 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应, 也不能被 UV 辐照所分解, 且 H· 与 TCM 的二级反应速率常数 (k<sub>H·,TCM</sub>) 为 1.1×10<sup>7</sup> L/(mol·s)<sup>[18-19]</sup>。BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 TCM 在已淬灭 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 的 UV/sulfite/N<sub>2</sub> 体系中的还原去除情况如图 5(a) 所示, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 TCM 经 H· 的还原去除均遵循一级动力学过程。第一次试验中的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、TCM 的去除速率分别为 0.006 4、0.001 46 min<sup>-1</sup>, 与第二次试验的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、TCM 去除速率 (0.006 3、0.001 43 min<sup>-1</sup>) 相差不大, 说明试验结果较为可靠。BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 TCM 的去除动力学过程如式 (10)~式 (11), 采用相对速率法消去稳态浓度 [H·]<sub>ss</sub> 后可得 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 TCM 的相对速率公式 [式 (12)]。由图 5(b) 可知, k<sub>H·,TCM</sub> 和 H· 与 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的二级反应速率常数 (k<sub>H·,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>) 的比值在第一次试验和第二次试验中分别为 0.228 1 和

0.226 9, 已知 k<sub>H·,TCM</sub> = 1.1×10<sup>7</sup> L/(mol·s), 则可计算得 k<sub>H·,BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> 为 (4.83±0.03)×10<sup>7</sup> L/(mol·s)。

$$k_{app, BrO_3^-} = k_{H\cdot, BrO_3^-} [H\cdot]_{ss} \quad (10)$$

$$k_{app, TCM} = k_{app, TCM} [H\cdot]_{ss} \quad (11)$$

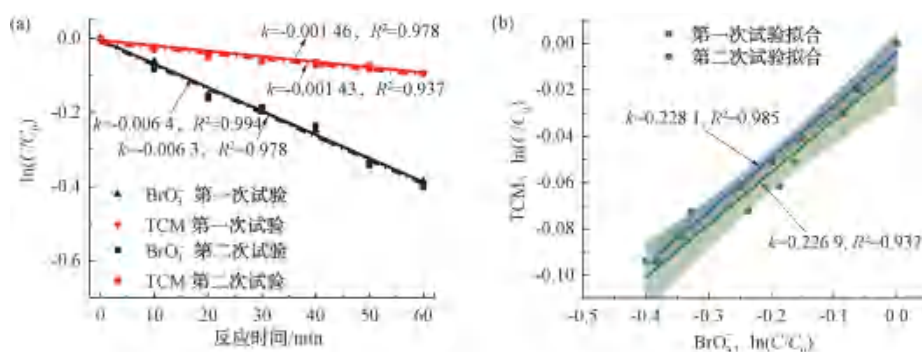
$$\ln \frac{[BrO_3^-]_0}{[BrO_3^-]_t} = \frac{k_{H\cdot, BrO_3^-}}{k_{H\cdot, TCM}} \ln \frac{[TCM]_0}{[TCM]_t} \quad (12)$$

其中: k<sub>app, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>——BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 去除的拟一级动力学常数, s<sup>-1</sup>;

k<sub>app, TCM</sub>——TCM 降解的拟一级动力学常数, s<sup>-1</sup>;

[BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>t</sub>——t 时刻 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的剩余摩尔浓度, mol/L;

[TCM]<sub>t</sub>——t 时刻 TCM 的剩余摩尔浓度, mol/L。



注: 反应条件为 I<sub>s</sub> = 2.43 mW/cm<sup>2</sup>, [sulfite]<sub>0</sub> = 200 μmol, [BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = [TCM]<sub>0</sub> = 20 μmol, pH 值 = 7.0 ± 0.2, 温度 = (25±1) °C, [NaNO<sub>3</sub>] = 1 mmol/L

图 5 H· 与 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的二级反应速率常数测定

Fig. 5 Determination of Second-Order Reaction Rate Constant of H· with BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

### 2.2.4 氧化性自由基对溴酸盐还原去除的抑制机理

2.2.2 小节结果已表明 UV/sulfite/DO 体系中存在的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、·OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 等氧化性自由基可能抑制 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原去除或又促进了 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的二次生成。为研究体系中 O<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 对 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 还原去除的影响, 首先选用抗坏血酸作为 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的淬灭剂进行淬灭试验, 其与 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的二级反应速率常数为 8.2×10<sup>7</sup> L/(mol·s), 远大于其与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、·OH 和 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的二级反应速率常数<sup>[13,20]</sup>, 且抗坏血酸作为一种还原剂不能被 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 和 H· 降解, 因此, 抗坏血酸可用于 UV/sulfite/DO 体系中以淬灭 O<sub>2</sub><sup>-</sup>。试验结果如图 6(a) 所示,

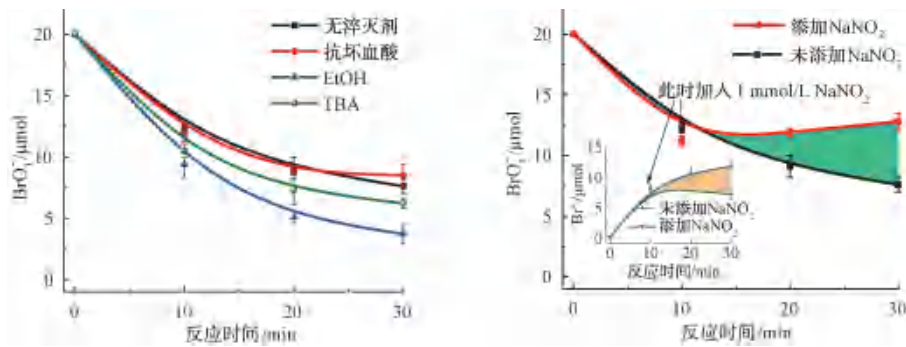
加入 1 mmol/L 抗坏血酸后, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除率相较于无淬灭剂添加几乎没有变化, 说明 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 对 e<sub>aq</sub><sup>-</sup> 和 H· 还原去除 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的过程没有影响, 这可能由于 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 较弱的氧化性(氧化还原电位为 0.15 V<sup>[21]</sup>)。然后选用 EtOH 和 TBA 分别作为 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 的淬灭剂, EtOH 与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 的二级反应速率常数分别为 1.2×10<sup>9</sup>~2.8×10<sup>9</sup> L/(mol·s) 和 1.6×10<sup>7</sup>~7.7×10<sup>7</sup> L/(mol·s)<sup>[14]</sup>, TBA 与 ·OH 的二级反应速率常数为 3.8×10<sup>8</sup>~7.6×10<sup>8</sup> L/(mol·s), 远大于其与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的二级反应速率常数 [4.0×10<sup>5</sup>~9.1×10<sup>5</sup> L/(mol·s)]<sup>[22]</sup>。而且 EtOH 和 TBA 与 e<sub>aq</sub><sup>-</sup>、H·、SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的反应速率均非常慢 [二级反应速率常数均 < 10<sup>6</sup>



$L/(mol \cdot s)]^{[13,20]}$ , 不会对  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  的淬灭产生干扰。尽管 EtOH 能以二级反应速率常数为  $1.2 \times 10^9 L/(mol \cdot s)$  的反应速率淬灭  $O_2^{\cdot-}$ <sup>[13]</sup>, 但  $O_2^{\cdot-}$  对  $BrO_3^-$  的去除过程没有影响, 因此, EtOH 和 TBA 可用于 UV/sulfite/DO 体系中以区分  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  的作用。如图 6(a) 所示, 加入 1 mmol/L EtOH 后,  $BrO_3^-$  的去除率由 62.0% 提高至 81.0%, 加入 1 mmol/L TBA 后,  $BrO_3^-$  的去除率由 62.0% 提高至 69.0%, 说明  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  抑制了  $e_{aq}^-$  和  $H\cdot$  对  $BrO_3^-$  的还原去除, 其中  $SO_4^{\cdot-}$  的抑制作用更为明显。

为进一步明确  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  对  $BrO_3^-$  还原去除的抑制机理, 在 UV/sulfite/DO 体系还原  $BrO_3^-$  反应 10 min 时加入 1 mmol/L  $NaNO_2$  以完全淬灭  $e_{aq}^-$  和

$H\cdot$ , 检测加入  $NaNO_2$  前后  $BrO_3^-$  的含量变化, 并与不添加淬灭剂的  $BrO_3^-$  含量变化作对比, 结果如图 6(b) 所示。未加入  $NaNO_2$  时,  $BrO_3^-$  随反应时间从 0~30 min 一直降低, 但在反应 10 min 时加入  $NaNO_2$  淬灭  $e_{aq}^-$  和  $H\cdot$  后, 溶液中  $BrO_3^-$  物质的量又从 11.2  $\mu mol$  升至 12.8  $\mu mol$ , 同步检测溶液中  $Br^-$  浓度 [图 6(b)] 发现, 反应 10 min 时加入  $NaNO_2$  后溶液中  $Br^-$  物质的量从 8.0  $\mu mol$  降至 6.8  $\mu mol$ , 而未加入  $NaNO_2$  时,  $Br^-$  随反应时间从 0~30 min 逐渐累积至 11.6  $\mu mol$ 。2.2.1 小节中已证明 UV/sulfite/DO 体系 10 min 时检测到  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$ , 说明 UV/sulfite/DO 体系中产生的  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  将  $BrO_3^-$  的还原产物  $Br^-$  又二次氧化生成了  $BrO_3^-$ 。



注: 反应条件为  $I_a = 2.43 \text{ mW/cm}^2$ ,  $[sulfite]_0 = 200 \mu mol$ ,  $[BrO_3^-]_0 = 20 \mu mol$ , pH 值 =  $7.0 \pm 0.2$ ,  $[DO] = (8.0 \pm 0.3) \text{ mg/L}$ , 温度 =  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[抗坏血酸] = [EtOH] = [TBA] = [NaNO_2] = 1 \text{ mmol/L}$

图 6 (a) 不同淬灭剂淬灭  $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$  和  $O_2^{\cdot-}$  的影响 (b) 反应 10 min 加入  $NaNO_2$  对  $BrO_3^-$  去除的影响

Fig. 6 Effects of (a) Different Scavengers Quenching  $SO_4^{\cdot-}$ ,  $\cdot OH$  and  $O_2^{\cdot-}$ , (b) Adding  $NaNO_2$  at 10 min Reaction on  $BrO_3^-$  Removal

基于前述结果,  $BrO_3^-$  在 UV/sulfite/DO 体系中的可能转化机制如图 7 所示。 $e_{aq}^-$  和  $H\cdot$  将  $BrO_3^-$  还原为  $Br^-$ , 其中  $e_{aq}^-$  与  $BrO_3^-$  的二级反应速率常数为  $3.4 \times 10^9 L/(mol \cdot s)$ ,  $H\cdot$  与  $BrO_3^-$  的二级反应速率常数为  $4.8 \times 10^7 L/(mol \cdot s)$  (具体见 2.2.3 小节), 生成的  $Br^-$  在  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  的作用下二次生成  $BrO_3^-$ 。据报道,  $Br^-$  与  $SO_4^{\cdot-}$  的二级反应速率常数为  $3.5 \times 10^9 L/(mol \cdot s)$ , 与  $\cdot OH$  的反应是可逆反应, 其正向二级反应速率常数为  $1.0 \times 10^{10} L/(mol \cdot s)$ , 逆向二级反应速率常数为  $3.3 \times 10^7 L/(mol \cdot s)$ <sup>[23]</sup>。 $HBrO/BrO^-$  被广泛认为是  $Br^-$  和  $BrO_3^-$  互相转化的中间产物, 一方面可经过  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  的链式反应转化为  $BrO_3^-$ , 如已报道的  $\cdot OH$  与  $HBrO$  的二级反应速率常数为

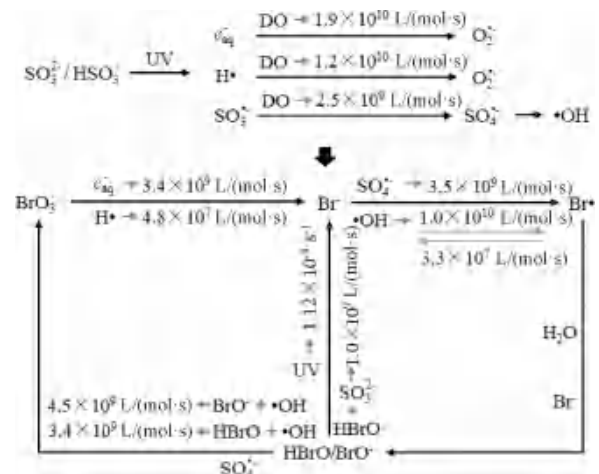


图 7 UV/sulfite/DO 体系中  $BrO_3^-$  的变化路径  
Fig. 7 Proposed Pathways of  $BrO_3^-$  Transformation in UV/Sulfite/DO System



$2.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ , 与  $\text{BrO}^-$  的二级反应速率常数为  $4.5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ <sup>[18]</sup>; 另一方面可被 UV 或 sulfite 还原为  $\text{Br}^-$  [ $\text{HSO}_3^-$  与  $\text{HBrO}$  的二级反应速率常数为  $1.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ <sup>[24]</sup>],  $\text{HBrO}/\text{BrO}^-$  经 UV 辐照生成  $\text{Br}^-$  遵循一级反应过程, 反应速率为  $1.12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ <sup>[25]</sup>。  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{SO}_3^-$  与 DO 的二级反应速率常数分别为  $1.9 \times 10^{10}$ 、 $1.2 \times 10^{10}$ 、 $2.5 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ <sup>[2]</sup>, 虽然 DO 与  $e_{\text{aq}}^-$  的反应速率约 2 倍快于  $e_{\text{aq}}^-$  还原  $\text{BrO}^-$  的速率, 但溶液中质量浓度相当的 DO ( $8.2 \text{ mg/L}$  降至  $3.2 \text{ mg/L}$ , 见 2.2.1 小节) 和  $\text{BrO}_3^-$  (初始质量浓度约为  $3 \text{ mg/L}$ ), 以及  $\text{SO}_3^-$  与  $e_{\text{aq}}^-$  竞争 DO 说明 DO 仅部分淬灭  $e_{\text{aq}}^-$ , 从而部分抑制了  $\text{BrO}_3^-$  的还原去除, 该结论也与前人的研究结果相一致<sup>[5-6]</sup>。

### 3 结 论

本研究考察了 UV/sulfite/DO 体系对  $\text{BrO}_3^-$  的去除效能及活性物质作用机制。研究发现: 单独 UV 辐照和 sulfite 处理都难以对  $\text{BrO}_3^-$  有效去除; 而 UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系可以在 30 min 内高效去除 92.5% 的  $\text{BrO}_3^-$ ; 受自然水体中 DO 的影响, UV/sulfite/DO 体系对  $\text{BrO}_3^-$  的 30 min 去除效能比 UV/sulfite/ $\text{N}_2$  体系低 30%。在自然水体 [DO 质量浓度为  $(8.0 \pm 0.3) \text{ mg/L}$ ] 条件下, UV/sulfite/DO 体系中可同时产生  $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\text{H}\cdot$  和  $\text{SO}_3^-$  等活性物质以及  $\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^-$  等氧化性自由基;  $\text{BrO}_3^-$  的去除主要归因于  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\text{H}\cdot$  的还原脱溴作用, 经竞争动力学试验测定,  $\text{H}\cdot$  与  $\text{BrO}_3^-$  的二级反应速率常数为  $(4.83 \pm 0.03) \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ; UV/sulfite/DO 体系中产生的  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  可抑制  $\text{BrO}_3^-$  的去除, 主要因为  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  将  $\text{BrO}_3^-$  的还原产物  $\text{Br}^-$  氧化而二次生成  $\text{BrO}_3^-$ 。以上结果说明自然水体的 DO 含量下, UV/sulfite 体系还原去除  $\text{BrO}_3^-$  受到了抑制, 后续研究应重点关注 DO 含量变化对 UV/sulfite 体系去除  $\text{BrO}_3^-$  的影响。

### 参 考 文 献

[1] 卢宁, 高乃云, 黄鑫. 黄浦江和长江原水臭氧化工艺中  $\text{BrO}_3^-$  的生成[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(8): 64-68.  
[2] WU S H, SHEN L Y, LIN Y, et al. Sulfite-based advanced oxidation and reduction processes for water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 1128872. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128872.

[3] BOTLAGUDURU V S V, BATCHELOR B, ABDEL-WAHAB A, Application of UV-sulfite advanced reduction process to bromate removal [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 5: 76-82. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.01.001.  
[4] JUNG B, NICOLA R, BATCHELOR B, et al. Effect of low- and medium-pressure Hg UV irradiation on bromate removal in advanced reduction process [J]. Chemosphere, 2014, 117: 663-672. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.086.  
[5] LIU X, ZHANG T, SHAO Y. Aqueous bromate reduction by UV activation of sulfite [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2014, 42 (10): 1370-1375.  
[6] XIAO Q, WANG T, YU S L, et al. Influence of UV lamp, sulfur(IV) concentration, and pH on bromate degradation in UV/sulfite systems: Mechanisms and applications [J]. Water Research, 2017, 111: 288-296. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.018.  
[7] LIU S L, FU Y S, WANG G S, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV/sulfite in presence of oxygen: Efficiency, influence factors and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 268: 118709. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118709.  
[8] CAO Y, QIU W, LI J, et al. Sulfite enhanced transformation of iopamidol by UV photolysis in the presence of oxygen: Role of oxysulfur radicals [J]. Water Research, 2021, 189: 116625. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116625.  
[9] CHU Y, XU L, GAN L, et al. Efficient destruction of emerging contaminants in water by UV/S(IV) process with natural reoxygenation: Effect of pH on reactive species [J]. Water Research, 2021, 198: 117143. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117143.  
[10] ENTEZARI M, GODINI H, SHEIKHMOHAMMADI A, et al. Enhanced degradation of polychlorinated biphenyls with simultaneous usage of reductive and oxidative agents over UV/sulfite/ $\text{TiO}_2$  process as a new approach of advanced oxidation/reduction processes [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100983. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100983.  
[11] QIAO J, FENG L, DONG H, et al. Overlooked role of sulfur-centered radicals during bromate reduction by sulfite [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(17): 10320-10328.  
[12] PELDSZUS S, ANDREWS S A, SOUZA R, et al. Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study [J]. Water Research, 2004, 38(1): 211-217.  
[13] SEID M G, CHO K, HONG S W. UV/sulfite chemistry to reduce N-nitrosodimethylamine formation in chlor(am)inated water [J]. Water Research, 2020, 185: 116243. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116243.

(下转第 89 页)

- 18(5): 1948-1955.
- [22] 王振旗, 顾海蓉, 朱元宏. 基于旱作农田面源污染控制的生态沟渠构建及其拦截效果研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(4): 62-65.
- [23] 张俊. 复合型表流人工湿地对微污染原水中污染物去除的试验研究[J]. 环境工程, 2016, 34(s1): 344-347.
- [24] 张树楠, 肖润林, 刘锋, 等. 生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 194-200.
- [25] 张骁栋, 李伟, 潘旭, 等. 表流人工湿地氮素形态组成及去除效率研究[J]. 生态环境学报, 2016, 35(3): 503-509.
- [26] 罗文明. 水生植物对生态沟渠底泥磷吸附特性的影响分析[J]. 山西农经, 2018(6): 54-54.
- [27] SHAO D G, TAN X Z, LIU H H, et al. Performance analysis of on-farm irrigation tanks on agricultural drainage water reuse and treatment[J]. Resources Conservation and Recycling, 2013, 75: 1-13. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.03.011.
- [28] 王书敏, 郭树刚, 何强, 等. 城市流域降雨径流水质特性及初期冲刷现象[J]. 环境科学研究, 2015, 28(4): 532-539.
- [29] 刘福兴, 王俊力, 付子斌. 不同规格生态沟渠对排水污染物处理能力的研究[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 561-570.
- [30] 潘姣. 植草沟在城市雨洪控制利用中的研究进展[J]. 城镇供水, 2015(5): 84-88.
- [31] 肖海文, 谭军莲, 翟俊, 等. 非稳态条件下人工湿地水流规律及其对水力停留时间的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 328-336.
- [32] 钱昊, 王勇超, 孙峰, 等. 季节性温度变化对 CANON 型潮流人工湿地脱氮的影响[J]. 应用生态学报, 2020, 31(5): 1715-1724.

## (上接第 47 页)

- [14] DING M M, CHEN W, XU H, et al. Novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MXene nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of salicylic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121064. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121064.
- [15] ZAMORA P L, VILLAMENA F A. Theoretical and experimental studies of the spin trapping of inorganic radicals by 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO). 3. Sulfur dioxide, sulfite, and sulfate radical anions [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(26): 7210-7218.
- [16] TIMMINS G S, LIU K J, BECHARA E J H, et al. Trapping of free radicals with direct in vivo EPR detection; A comparison of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide and 5-diethoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide as spin traps for HO· and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, 27(3/4): 329-333. DOI: 10.1016/S0891-5849(99)00049-0.
- [17] HAYYAN M, HASHIM M A, ALNASHEF I M. Superoxide ion: Generation and chemical implications [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(5): 3029-3085. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00407.
- [18] 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 ( $\cdot$ OH/O<sup>-</sup> in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17: 513-886. DOI: 10.1063/1.555805.
- [19] WU Z H, SHANG C, WANG D, et al. Rapid degradation of dichloroacetonitrile by hydrated electron ( $e_{aq}^-$ ) produced in vacuum ultraviolet photolysis [J]. Chemosphere, 2020, 256: 126994. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126994.
- [20] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [21] RAO P S, HAYON E. Experimental determination of the redox potential of the superoxide radical O<sub>2</sub><sup>-</sup> [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 1973, 51(2): 468-473.
- [22] LI H C, SHAN C, PAN B C. Fe(III)-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo species [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 2197-2205.
- [23] GUAN C T, JIANG J, PANG S Y, et al. Formation and control of bromate in sulfate radical-based oxidation processes for the treatment of waters containing bromide; A critical review [J]. Water Research, 2020, 176: 115725. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115725.
- [24] WANG Z, GAO Q Y, PAN C W, et al. Bisulfite-driven autocatalysis in the bromate-thiosulfate reaction in a slightly acidic medium [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(22): 12062-12064.
- [25] FANG J Y, SHANG C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(16): 8976-8983.