

● 雷乐成 汪大翠 著

水处理

高级氧化技术



化学工业出版社

水处理高级氧化技术

雷乐成 汪大攀 著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水处理高级氧化技术 / 雷乐成, 汪大翠著. — 北京:
化学工业出版社, 2001.6
ISBN 7-5025-3319-2

I. 水… II. ①雷…②汪… III. 水处理-氧化-
技术 IV. TU991.27

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 032682 号

水处理高级氧化技术

雷乐成 汪大翠 著

责任编辑: 陈丽

责任校对: 马燕珠

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13¼ 字数 400 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月北京第 1 次印刷

印数: 1—5000

ISBN 7-5025-3319-2/X·106

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

水处理高级氧化技术，是近 20 年来兴起的水处理技术新领域，它通过化学或物理化学的方法将污水中的污染物直接氧化成无机物，或将其转化为低毒的易生物降解的中间产物。随着制药及精细化工工业的迅猛发展，一些高浓度难降解有毒有害有机废水的处理一直是困扰着环保科技工作者的难题，同时，饮用水的微污染也直接关系到人类的饮水健康问题，因此，采用高级氧化技术解决这些水污染问题已成为当今国内外水处理研究领域的热点课题。

为交流各国水处理科技工作者的研究成果，国际上于 1995 年成立了水处理高级氧化技术协会 (Advanced Oxidation Technologies, AOTs)，每年举办一次水处理高级氧化技术方面的学术年会，该协会出版了自己的专业杂志《AOTs》。而国内对水处理高级氧化技术的研究于近十年才兴起，开展和关心这方面研究的单位和人员急需了解和获取有关水处理高级氧化方面的前沿研究成果和最新的技术信息。在我国目前还没有这方面较系统的专著面世的情况下，本书的出版旨在起到抛砖引玉的效果。

本书是作者在多年从事水处理高级氧化技术研究及博士、硕士研究生教学的基础上写成的。全书共分七章。主要内容有：化学氧化、湿式氧化、催化氧化、光化学氧化、光催化氧化、先进生物氧化技术、固定化细胞和基因工程技术等。这些技术的研究现状、基本原理、工艺流程、试验数据、应用实例和参考文献或全部或部分在本书中予以介绍和阐述。书中的许多内容是作者公开发表的最新研究成果，同时也有部分内容是具有争议的阶段性研究小结，之所以将其写入本书，是因为水处理高级氧化技术本身还没有成熟，各种新观点和新理论层出不穷。本书对于这些尚未成熟的理论进行阐述的目的，旨在希望和同行进行交流和切磋，更期望得到专家和读

者的赐教和斧正。

本书由雷乐成撰写第一章、第三章、第四章和第五章，汪大掣撰写第二章、第六章和第七章。何峰、颜晓莉和陈琳等同志为本书的出版做了大量的工作。书中的许多内容是作者在香港科技大学和德国 Karlsruhe 大学期间的研究成果，同时也收集了我们博士、硕士生论文的部分研究内容，对一些公开发表的研究成果也作了相应的引用。在此对关心和支持本书出版的同仁们一并表示感谢。

因我们自身的学术水平和研究实践经验有限，写作时间又紧迫，书中难免有不全面乃至错误之处，敬请专家和读者批评指正。

作者

2001年6月于浙江大学求是园

内 容 提 要

水处理高级氧化技术是近 20 年来兴起的新的水处理技术，已成为当今国内外水处理研究领域的热点课题。

本书共分七章，主要内容有化学氧化，湿式氧化，催化氧化，光化学氧化，光催化氧化，先进生物氧化技术，固定化细胞和基因工程技术等，介绍了这些技术的研究现状，基本原理，工艺流程，试验数据，应用实例等。

本书内容具有先进性和实用性，可供环境工程、给排水专业的研究、设计人员，相关专业大专院校师生学习参考。

目 录

第一章 化学氧化	1
第一节 概述	1
第二节 臭氧氧化	3
一、臭氧的主要物理化学特性	3
二、臭氧的制备	5
三、臭氧氧化在水处理中的应用	8
四、臭氧氧化工艺的应用	12
第三节 过氧化氢氧化	16
一、过氧化氢的主要物理化学特性	16
二、过氧化氢的制备	17
三、过氧化氢在水处理中的应用	19
四、过氧化氢氧化工艺的工业应用	25
第四节 二氧化氯氧化	27
一、二氧化氯的主要物理化学性质	27
二、二氧化氯的制备	30
三、稳定化二氧化氯的制备	32
四、二氧化氯在水处理中的应用	32
五、二氧化氯氧化技术的工业应用	35
第五节 高锰酸钾氧化	38
一、高锰酸钾的主要物理化学性质	38
二、高锰酸钾的制备	39
三、高锰酸钾在水处理中的应用	41
四、高锰酸钾氧化的工业应用	45
参考文献	50
第二章 湿式氧化新技术	52
第一节 概述	52
第二节 湿式氧化法	54

一、湿式氧化基本原理	54
二、湿式空气氧化反应动力学	58
三、湿式氧化的主要影响因素	62
四、湿式氧化工艺	63
五、湿式氧化法的应用	64
第三节 超临界水氧化技术	67
一、基本原理	67
二、超临界水氧化反应动力学	74
三、超临界水氧化技术的工艺及装置	78
四、超临界水氧化技术的应用及评价	80
参考文献	86
第三章 催化氧化	89
第一节 概述	89
第二节 催化剂的制备	90
一、混合法	90
二、浸渍法	92
三、沉淀法	96
四、凝胶法	102
五、熔融法	104
六、溶胶凝胶法 (Sol-gel)	105
七、化学气相沉积 (CVD)	106
八、催化剂载体	131
第三节 催化剂的表征	134
一、表面积测定	134
二、孔的结构参量	138
三、催化剂的机械强度	144
四、仪器方法评述	146
第四节 催化氧化水处理工艺	152
一、催化湿式氧化 (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)	152
二、助加催化湿式氧化 (Promoted Catalytic Wet Air Oxidation, PCWAO)	169
三、催化湿式双氧水氧化 (Catalytic Wet Peroxide Oxidation, CWPO)	171

四、催化超临界水氧化技术 (Supercritic Catalytic Wet Air Oxidation, SCWAO)	175
第五节 催化氧化在水处理中的工业应用	179
一、处理焦化废水	179
二、处理化工废水	180
三、医药中间体、染料废水处理	181
四、染化厂阳离子废水处理	182
参考文献	184
第四章 光化学氧化	186
第一节 概述	186
第二节 光化学理论	188
一、光的吸收	188
二、比尔-朗伯定律	189
三、量子产率	190
四、电子激发态	191
五、吸收光谱	196
第三节 光化学氧化原理	198
一、羟基自由基	198
二、UV/H ₂ O ₂ 反应机理	200
三、UV/O ₃ 氧化原理	202
四、UV/O ₃ /H ₂ O ₂ 反应机理	209
第四节 光化学氧化系统	210
一、光源	210
二、光学材料和滤光器	214
三、光化学反应器	217
第五节 光化学氧化的应用	226
一、UV/H ₂ O ₂ 系统的应用	226
二、UV/O ₃ 的应用	230
三、UV/H ₂ O ₂ /O ₃ 的应用	233
参考文献	235
第五章 光化学催化氧化	237
第一节 概述	237
第二节 均相光化学催化氧化	239

一、UV/Fenton 反应机理	240
二、影响 UV/Fenton 反应的因素	244
三、UV/Fenton 的应用	249
第三节 非均相光化学催化氧化	251
一、反应机理	252
二、非均相光催化反应动力学	255
三、光催化剂及其制备	257
四、光催化反应器	262
五、非均相光催化氧化的影响因素	267
六、提高非均相光催化反应效率的途径	268
第四节 非均相光催化氧化在废水处理中的应用	273
第五节 非均相光催化在废气治理中的应用	278
第六节 非均相光催化氧化存在的问题及前景展望	280
第七节 光化学和光催化的比较	282
参考文献	286
第六章 生物氧化新技术	289
第一节 生物氧化原理	289
第二节 先进高效的废水厌氧处理反应器	292
一、概述	292
二、厌氧生物滤池 (AF)	294
三、上流式厌氧污泥床反应器 (UASB)	299
四、厌氧附着膜膨胀床 (AAFE) 和厌氧流化床 (AFB)	313
五、内循环厌氧反应器	318
六、厌氧颗粒污泥膨胀床 (EGSB) 反应器	323
第三节 氧化沟处理工艺的进展	325
一、概述	325
二、氧化沟的技术特征	328
三、氧化沟处理工艺的特点	330
四、氧化沟的形式	334
第四节 SBR 工艺的改进与进展	352
一、概述	352
二、ICEAS 工艺	354
三、DAT-IAT 工艺	356

四、CASS (CAST, CASP) 工艺	358
五、UNITANK 工艺	366
六、MSBR 工艺	371
七、ASBR 反应器	376
参考文献	379
第七章 固定化细胞及基因工程新技术	384
第一节 固定化细胞技术	384
一、概述	384
二、固定化细胞载体	385
三、固定化细胞的制备方法	386
四、固定化细胞的反应特性	391
五、用于废水生物处理的固定化细胞反应器	392
六、应用研究	394
七、评价及展望	397
第二节 基因工程技术	398
一、概述	398
二、基因工程的理论基础及发展基础	399
三、基因工程的基本过程	401
四、降解性质粒	403
五、高效工程菌的创建	405
六、研究应用	406
参考文献	408

第一章 化学氧化

第一节 概 述

化学氧化是降解废水中污染物的有效方法。废水中呈溶解状态的无机物和有机物，通过化学反应被氧化为微毒或无毒的物质，或者转化为容易与水分离的形态，从而达到处理的目的。

常见的化学氧化方法由于氧化剂的不同可分为臭氧、过氧化氢、二氧化氯及高锰酸钾氧化等。

臭氧自 1840 年由德国的 Schorbin C 发现以来，即作为氧化剂使用。20 世纪初，法国 Nice 市率先将臭氧应用于饮水消毒。O₃ 不仅有优异的消毒作用，而且作为一种强氧化剂，在水处理中同时具有去除水的色、臭、味和铁、锰、氰化物、硫化物和亚硝酸盐等作用，且消毒后饮水中三卤甲烷等副产物少。因此 O₃ 作为饮水消毒剂越来越引起人们的关注。目前世界上已有许多国家，特别是欧洲国家在水厂水处理中均采用 O₃。

二氧化氯是目前杀菌消毒领域中最理想的更新换代新产品，值得推广应用。二氧化氯具有强氧化作用，可去除水中的还原性酸根和金属离子。对水中残余的有机物多降解为含氧基因为主的产物，无氯代产物出现。对水中的黄霉素、腐植酸也可以被氧化降解，降解产物不以氯份出现，这一点是传统的氯处理方法决不能实现的。二氧化氯可将致癌物 3~4 苯并芘氧化成无致癌性的醌式结构。二氧化氯在水中不稳定，宜现场制备，现场使用。加入稳定剂的二氧化氯只存在一年，使用时必须经过活化处理后才能使用。

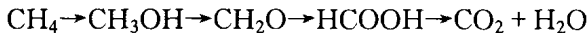
可溶性亚铁盐和双氧水按一定的比例混合所组成的 Fenton 试剂，能氧化许多有机分子，且系统不需高温高压。一些有毒有害物质如苯酚、氯酚、氯苯及硝基酚等也能被 Fenton 试剂以及类 Fen-

ton 试剂氧化。在染料脱色方面, Kuo 利用 Fenton 试剂进行了较系统的研究。用 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ 组成的 Fenton 试剂应用于分散、活性、直接、酸性及碱性五种模拟染料废水, 在 pH 值低于 3.5 下平均 COD 去除率达 90%, 脱色率达 97%。

高锰酸钾具有很强的氧化性, 可以氧化 NH_4^+ 等无机物, 及醇、酸、胺、羟酮、氢醌、苯酚等有机物质, 可以起到很好的脱色除臭作用。美国等西方国家 70 年代末开始研究其作为水处理剂的性质, 80 年代达到高潮, 至 90 年代初期已在部分领域投入使用, 而在我国还没有得到应有的重视。近几年, 哈尔滨建筑大学的李圭白等人对高锰酸钾及高锰酸钾复合药剂在水处理中的应用作了大量的研究, 已见报道。

化学氧化可以去除废水中的有机物及无机物。对于有机物的氧化过程, 由于涉及共价键, 电子的移动情形很复杂。许多反应并不是发生电子的直接转移。只是原子周围的电子云密度发生变化。因此, 凡是与强氧化剂作用而使有机物分解成简单的无机物如二氧化碳、水等的反应, 可判断为氧化反应。

有机物氧化为简单无机物是逐步完成的, 这个过程称为有机物的降解。甲烷的降解大致经历下列步骤:



复杂有机化合物的降解历程和中间产物更为复杂。通常碳水化合物氧化的最终产物是二氧化碳和水, 含氮有机物的氧化产物除二氧化碳和水外, 还会有硝酸类产物, 含硫的还会有硫酸类产物, 含磷的还会有磷酸类产物。

各类有机物的可氧化性是不同的。经验表明, 酚类、醛类、芳胺类和某些有机硫化物(如硫醇、硫醚)等易于氧化; 醇类、酸类、酯类、烷基取代的芳烃化合物(如“三苯”)、硝基取代的芳烃化合物(如硝基苯)、不饱和烃类、碳水化合物等在一定条件下(强酸、强碱或催化剂)下可以氧化; 而饱和烃类、卤代烃类、合成高分子聚合物等难以氧化。

简单无机物的化学氧化过程的实质是电子转移。失去电子的元

素被氧化，是还原剂；得到电子的元素被还原，是氧化剂。氧化剂的氧化能力可以用相应的氧化还原电位来比较。标准电极电位越大，物质的氧化性愈强。

选择氧化剂应当遵循以下一些原则：

- (1) 处理效果好，反应产物无毒无害，不需进行二次处理；
- (2) 处理费用合理，所需药剂和材料易得；
- (3) 操作特性好，在常温和较宽的 pH 值范围内具有较快的反应速度。当提高反应温度后，其处理效率和速度的提高能克服费用的不足。当负荷变化后，通过调整操作参数，可维持稳定的处理效果；
- (4) 与前后处理工序的目标一致，搭配方便。

与生物氧化法相比，化学氧化需较高的费用。因此，目前化学氧化法仅用于饮用水处理、特种工业用水处理、有毒工业废水处理 and 以回用为目的的废水深度处理等有限场合。

第二节 臭氧氧化

一、臭氧的主要物理化学特性

臭氧的分子式为 O_3 ，是氧的一种同素异形体。臭氧与氧有显著不同的特性，氧气是无色、无臭、无味、无毒的，而臭氧却是淡蓝色，且具有特殊的“新鲜”气味。在低浓度下嗅了使人感到清爽，当浓度稍高时，具有特殊的臭味，而且是有毒的。

1. 臭氧在水中的溶解度

臭氧的相对密度为氧的 1.5 倍，在水中的溶解度比氧气大 10 倍；比空气大 25 倍。臭氧和其他气体一样，在水中的溶解度符合亨利定律：

$$C = K_H p \quad (1-1)$$

式中 C ——臭氧在水中的溶解度，mg/L；

p ——臭氧化空气中臭氧的分压力，kPa；

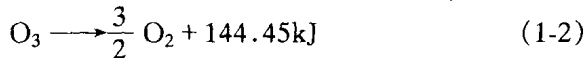
K_H ——亨利常数，mg/(L·kPa)。

从上式知，由于实际生产中采用的多是臭氧化空气（含有臭氧的

空气), 其臭氧的分压很小, 故臭氧在水中的溶解度也很小, 例如, 用空气为原料的臭氧发生器生产的臭氧化空气, 臭氧只占 0.6%~1.2% (体积比)。根据气态方程及道尔顿分压定律知, 臭氧的分压也只有臭氧化空气压力的 0.6%~1.2%。因此, 当水温为 25℃ 时, 将这种臭氧化空气加入水中, 臭氧的溶解度只有 3~7mg/L。

2. 臭氧的分解

臭氧在空气中会慢慢地连续自行分解成氧气, 其反应式为



由于分解时放出大量热量, 故当其浓度在 25% 以上时, 很容易爆炸。但一般臭氧化空气中臭氧的浓度不超过 10%, 因此不会发生爆炸。

浓度为 1% 以下的臭氧, 在常温常压的空气中分解的半衰期为 16h 左右。随着温度升高, 分解速度加快, 温度超过 100℃ 时, 分解非常剧烈; 达到 270℃ 高温时, 可立即转化为氧气。臭氧在水中的分解速度比在空气中快得多。水中臭氧浓度为 3mg/L 时, 其半衰期仅 5~30min。所以臭氧不易储存, 需边产边用。

臭氧在空气中的分解速度如图 1-1 所示, 图 1-2 为臭氧在蒸馏水中的分解速率。

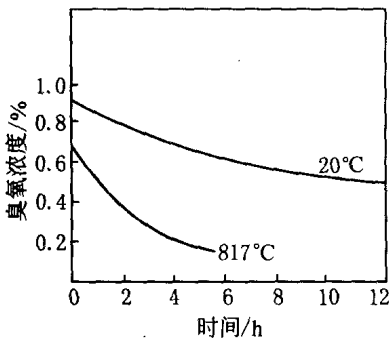


图 1-1 臭氧在空气中的分解速度

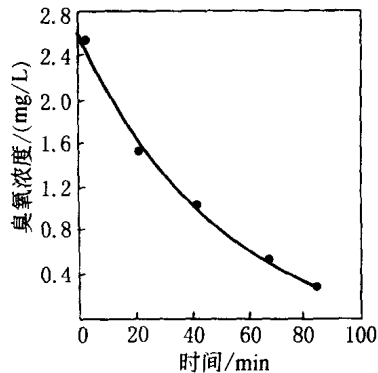


图 1-2 臭氧在蒸馏水中的分解速率

为了提高臭氧利用率，水处理过程中要求臭氧分解得慢一些，而为了减轻臭氧对环境的污染，则要求水处理后尾气中的臭氧分解得快一些。

3. 臭氧的氧化能力

臭氧是强氧化剂，通常在氧不能起反应的情况下，它可以和许多物质进行作用。在酸性溶液中，臭氧的氧化能力仅次于氟、高氯酸根离子、原子氧等。例如，臭氧可以把潮湿的硫氧化成硫酸，将 Ag^+ 盐氧化成 Ag^{2+} 的盐。臭氧在水中的氧化性能较强，而在氨中氧化能力较弱。臭氧在氧化时一般是放出一个活泼氧原子，同时被还原成氧分子。如果反应继续进行，氧分子参与氧化作用。

因臭氧的氧化电位很高，故水中的无机、有机物质易被氧化。在 $\text{pH} \leq 7$ 的水溶液中，用臭氧氧化最简单醇、醛、甲酸和甲醛，发现氧化速度随着溶液酸性增加而减缓，并且与温度有关系。而在碱性介质内，化合物被完全氧化成二氧化碳和水。氧化反应随 pH 值降低而降低。

臭氧与简单分子、原子反应中，其中有些反应是化学发光反应。例如，臭氧和一氧化碳、二硫化碳和许多有机化合物之间反应产生荧光，在某些情况下是很强的。

二、臭氧的制备

氧气在电子、原子能射线、等离子体和紫外线等射流的轰击下将分解成氧原子。这种氧原子极不稳定，具有高活化能，能很快和氧气结合成三个氧原子的臭氧。电解稀硫酸和过氯酸时，含氧基团向阳极聚集、分解、合成，也能产生臭氧。因此，生产臭氧的方法大致有以下几种：无声放电法、放射法、紫外线法，等离子射流法和电解法等。

紫外线法是最早使用的制备臭氧的方法，只能生产少量的臭氧，主要用于空气的除臭。等离子射流法是氧气分子激发分解为氧原子，然后用液氧收集而产生臭氧。其臭氧浓度不高，能耗较大。

电解法可以生产高浓度臭氧，但其能耗大。例如，电解低温硫

酸的能耗为 $41.45\text{kW}\cdot\text{h}/(\text{kg O}_3)$ ，且设备复杂，故实际生产上用的不多。

放射法是利用放射线辐射含氧气流，从而激发氧气生成臭氧。其热效率高，是无声放电法的 $2\sim 3$ 倍，但设备复杂，投资大，适于大规模使用臭氧的场合。例如，大型污水厂或整条河流需采臭氧处理时。

工业上最常见的是无声放电法，下面主要介绍这种方法。

1. 无声放电法合成臭氧的原理

无声放电法生产臭氧的原理如图 1-3 所示。

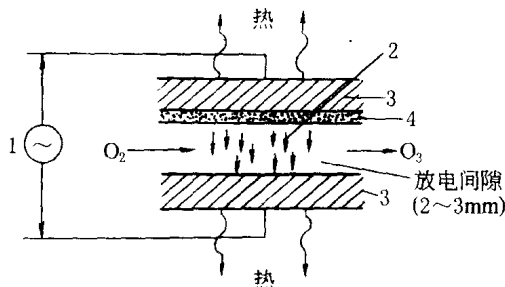


图 1-3 无声放电法示意图

1—交流电源；2—脉冲电子流；3—电极；4—介电体（如玻璃）

在一对高压交流电之间（间隙 $1\sim 3\text{mm}$ ）形成放电电场，由于介电体的阻碍，只有极小的电流通过电场，即在介电体表面的凸点上发生局部放电，因不能形成电弧，故称之为无声放电。当氧气或空气通过此间隙时，在高速电子流的轰击下，一部分氧分子转变为臭氧，其反应如下：



上述可逆反应表示生成的臭氧又会分解为氧气，分解反应也可能按下式进行：

