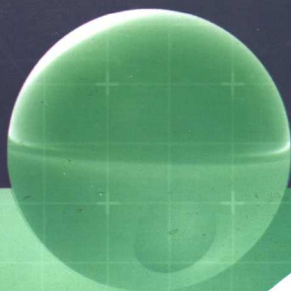
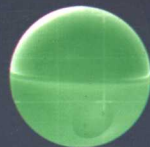


水处理高级氧化技术

新世纪人才计划资助出版



市政与环境工程系列研究生教材



张光明 张盼月 张信芳 编著



哈尔滨工业大学出版社

新世纪人才计划资助出版
市政与环境工程系列研究生教材

水处理高级氧化技术

张光明 张盼月 张信芳 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书以水处理为主线,通过对水质的分析、水处理方法的描述以及工艺流程的讲解,详细地叙述了水处理工程的相关技术与知识。同时开创性地将给水处理和污水处理两大模块有机结合,将水处理理论讲解统一化,工艺技术讲解单元化,工艺流程讲解系统化、功能化,并以工程实例为依据进行分析综合,具有良好的实践指导意义。

在本书的编撰过程中,也注重了对新工艺、新技术的介绍,紧随当今水处理工程技术的发展潮流,并从实用的角度出发,对各种类型特点的水处理技术一一叙述;本书内容全面,条理清晰,理论与实践结合紧密,是水处理工程技术领域一本难得的参考资料。

本书可作为高等学校环境工程、市政工程、环境科学等专业本科及研究生教材,也可供相关专业的工程技术人员、科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

水处理高级氧化技术/张光明等编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007.9

ISBN 978-7-5603-2577-4

I.水… II.张… III.水处理-氧化-技术 IV.TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 134028 号

策划编辑 贾学斌

责任编辑 李广鑫

封面设计 卜秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 肇东粮食印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 250 千字

版 次 2007 年 10 月第 1 版 2007 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-2577-4

印 数 1~3 000

定 价 22.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

随着工业和城市的快速发展,水环境污染日益加剧,水资源短缺,供水成为经济和社会发展的制约因素。传统的水处理工艺在解决水体微污染、水体富营养化、持续性有机污染物(POPs)等方面仍存在一些问题,新型水处理技术的开发十分必要。高级氧化技术是20世纪80年代发展起来的一组技术。高级氧化技术发展极为迅速,主要采用羟基自由基这一强氧化剂,其快速、无选择性、彻底地氧化环境中的污染物特性,已经在世界各国引起广泛的重视,环境科学家和工程师开展了大量研究,结果显示这是一类有良好应用前景和发展潜力的技术。

本书是根据高等学校环境工程、市政工程、环境科学专业的“高级氧化技术”教学大纲编写的,主要介绍环境领域中几种重要的高级氧化技术,包括臭氧氧化、光催化氧化、湿式氧化、超声波、Fenton试剂、辐射技术,着重介绍了各项技术的机理、反应动力学、研究现状与趋势。其目的是让学生较为全面地了解环境领域新技术群的发展。

书中引用了大量参考文献中的成果,由于篇幅所限,未能一一列出,在此向所有被引用的参考文献的作者们表示感谢。

本书附录由研究生潘名宾翻译,研究生秦庆东、刘焕枝、郭文娟协助审稿,一并感谢。

由于作者水平有限,书中疏漏及不妥之处在所难免,敬请同行专家和广大读者指正。

作 者

2007年7月

目 录

第 1 章 高级氧化技术概述	(1)
1.1 定义	(1)
1.2 羟基自由基与污染物的反应	(2)
1.3 羟基自由基反应影响因素	(7)
第 2 章 臭氧氧化	(9)
2.1 概述	(9)
2.2 臭氧反应机理	(10)
2.3 臭氧发生设备	(18)
2.4 臭氧氧化在水处理中的应用	(21)
2.5 催化臭氧氧化	(26)
2.6 臭氧与其他处理工艺的组合	(35)
第 3 章 光催化氧化	(39)
3.1 半导体光催化的原理	(39)
3.2 半导体光催化剂固定化技术	(43)
3.3 半导体光催化剂的改性技术	(49)
3.4 光化学反应器	(55)
3.5 光催化氧化技术在水处理中的应用	(57)
第 4 章 湿式氧化	(61)
4.1 湿式氧化反应机理	(61)
4.2 湿式氧化动力学	(64)
4.3 各种污染物质的湿式氧化	(67)
4.4 实用湿式氧化技术、设备与应用	(71)
4.5 湿式氧化技术应用中的问题	(76)
第 5 章 超声波氧化	(80)
5.1 基本原理	(80)
5.2 超声波反应器	(82)
5.3 影响因素	(84)
5.4 超声波除藻抑藻技术	(89)

5.5	超声波饮用水深度净化	(93)
5.6	超声波消毒	(95)
5.7	超声波降解水中难降解有机物	(98)
5.8	超声波处理高浓度工业废水	(103)
第6章	过氧化氢与 Fenton 试剂氧化	(108)
6.1	原理	(108)
6.2	Fenton 系统影响因素	(111)
6.3	Fenton 试剂的应用	(113)
6.4	类 Fenton 系统	(115)
6.5	几种工艺的比较	(119)
第7章	辐射技术	(122)
7.1	高能辐射源	(122)
7.2	水的辐射化学原理	(123)
7.3	水溶液辐射化学反应	(124)
7.4	污染物质辐射去除	(125)
7.5	辐射技术在水处理中的应用	(128)
附录	自由基催化氧化反应降解垃圾填埋渗滤液中难生物降解化合物(节译)	(133)
附录 1	介绍	(133)
附录 2	降解垃圾填埋渗滤液中难降解化合物的各种高级氧化工艺	(133)
附录 3	结论与探讨	(146)
参考文献		(148)

第1章 高级氧化技术概述

1.1 定 义

凡反应涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$, hydroxyl free radical)的氧化过程,就属于高级氧化过程(advanced oxidation process, AOP),又称高级氧化技术(advanced oxidation technology)、深度氧化技术。高级氧化技术是近 20 年来环境领域新发展的一组技术,主要采用以羟基自由基为核心的强氧化剂,快速、无选择性、彻底氧化环境中的各种有机与无机污染物。现有的可激发产生羟基自由基的过程如图 1.1 所示,换句话说,这些过程就是高级氧化过程。

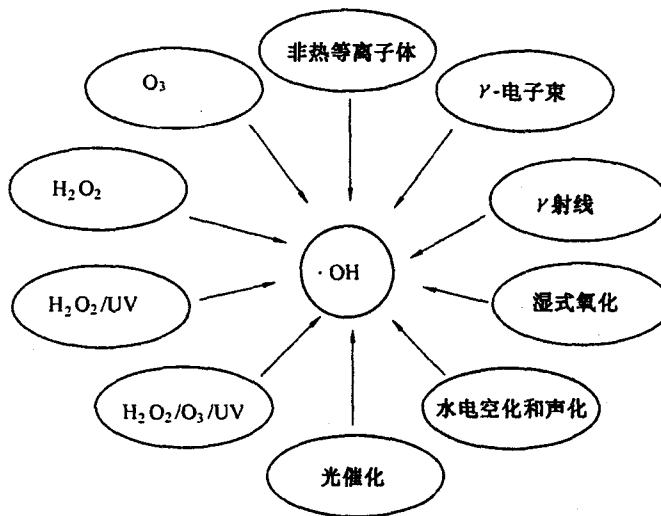


图 1.1 高级氧化技术群

在上述技术群中,环境工程中应用最多最广泛的是臭氧氧化(ozonation)及其各种组合工艺,其次为湿式氧化(wet oxidation)、光与光催化氧化(photolysis and photo-catalysis)。非热等离子体技术(plasma)与 γ 射线(γ irradiation)技术应

用很少。水电空化与声化技术中研究较多的是利用超声波(ultrasound waves)在水中产生空化(cavitation)的方法,将在第5章中介绍。需要注意的是,高级氧化技术中含有大量组合技术,包括臭氧-紫外技术、臭氧-过氧化氢技术、臭氧-超声技术、臭氧-紫外-过氧化氢技术、臭氧-湿式氧化技术、湿式氧化-超声技术等等。在实际工程中,高级氧化也常常作为预处理技术,与生物处理技术或其他物化方法联用以达到所需处理效果。

羟基自由基反应虽然是高级氧化技术群的共同特征也是其最重要的反应途径之一,但不是其唯一的反应途径。例如,臭氧氧化与过氧化氢(H_2O_2 , hydrogen peroxide)氧化中,臭氧与过氧化氢本身都是强氧化剂,它们与污染物的直接反应是污染物降解的重要途径;超声处理中声空化产生的高温高压热解反应与冲击波混合等,对于多种有机物的降解具有重要作用;紫外与电子束辐射中有机物分子对于高能光子或电子的直接吸收,以及其他活性物质的产生,都是有机物降解的重要途径。几乎在所有的高级氧化技术中,都会形成一定量的过氧化氢,其作为强氧化剂而与有机物发生反应,因此,过氧化氢反应也是各种AOP组合技术的重要组成部分。

1.2 羟基自由基与污染物的反应

羟基自由基是一种很强的氧化剂,其标准氧化还原电位为2.8 eV,氧化能力仅次于F(标准氧化还原电位为3.08 eV),是已知的第二强的氧化剂,也是水处理中使用的最强的氧化剂。羟基自由基为广谱氧化剂,没有选择性,几乎可以与水中任何物质发生反应,也很容易发生自聚合反应(self combination),两个羟基自由基结合生产一个过氧化氢分子。由于其性质十分活跃,故此不能在水中稳定存在。除了羟基自由基外,高级氧化过程中还产生大量有机或无机自由基中间产物,也存在不稳定、半衰期为ms乃至 μs 级等问题,这些自由基的检测一直是高级氧化技术研究中的一个热点。目前较为先进的方法是利用自由基捕获剂(free radical scavenger)与活跃的自由基反应生产相对稳定的自由基,再利用电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)技术来测量,该方法对多种自由基检测限低、灵敏、稳定,但用于羟基自由基仍然不能定量,只能定性。

羟基自由基与水中的溶解性有机物反应形成有机自由基；当有氧气存在时，有机自由基与氧气反应生成有机过氧自由基；有机过氧自由基相互反应产生有机过氧化物或暂态的四氧化物，而后者通过多种途径进一步分解。羟基自由基有三个基本的反应途径，即羟基加成、羟基的夺氢反应、羟基的电子转移，如图 1.2 所示。具体是哪个反应途径为主，取决于自由基与之反应的物质。一般来说，加成反应较夺氢反应快，而电子转移反应通常发生在羟基自由基与无机物反应之间。当有机物浓度很低时，水溶液中常见的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子与羟基自由基的竞争反应会起很大作用，从而降低处理效果。

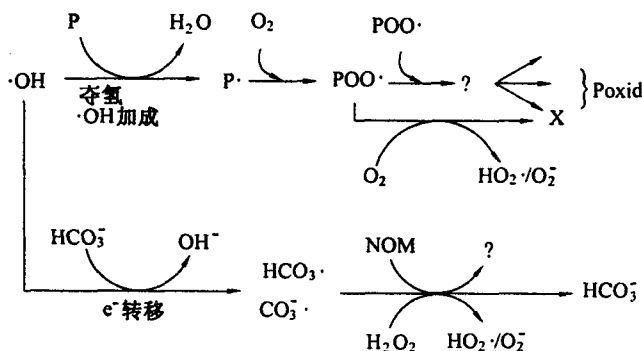
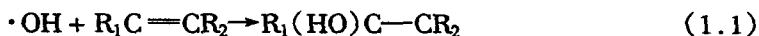


图 1.2 羟基自由基基本反应途径

羟基加成反应，即羟基自由基加合到不饱和碳-碳键上。例如，自由基与苯环的反应属于加成反应，即

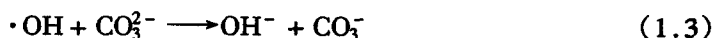


式中 R——有机物高能团。

羟基夺氢反应，即羟基自由基打断 C—H 键，夺取一个 H 而形成水分子。例如，自由基与饱和烃的反应属于夺氢反应，其反应为



羟基自由基的电子转移反应，即羟基自由基从易于氧化的无机离子得到一个电子形成氢氧根 OH^-



全卤素取代烃不与羟基自由基反应，氟仿和二氯甲烷反应速率较慢，反应速率常数分别为 $10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 和 $6 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 左右。而氟代烯烃则反应相对较

快,如和四氯乙烯反应的反应速率常数为 $2.5 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。在此反应过程中,碳酸盐的存在可防止三氯乙酸的生成,因为氯原子与碳酸根(carbonate)和重碳酸根(bicarbonate)的反应速率快于和羟基自由基的反应。

羟基自由基与金属离子有两种反应方式:一是发生电子转移(electron-transfer),将低价金属离子氧化为高价离子;二是发生加成(addition),与高价离子结合生成羟基金属化合物。与带H的阴离子,容易发生夺氢反应;而与含氧酸根离子容易发生电子转移反应,生成无机自由基和氢氧根;与其他离子则容易发生加成反应。

羟基自由基与中等和大分子有机物反应快速,接近扩散控制极限。甲基氢原子如果没有被特殊的连接的取代物活化,则被羟基自由基取代的速率较慢,从羧酸阴离子中的电子转移速率也较慢。所以乙酸根或草酸根被羟基自由基氧化的速率比中等分子有机物的速率慢1~2个数量级。与有机物连接的卤素不与羟基自由基反应,而且如果碳-碳双键的 α 氢被卤素取代,则羟基自由基加成到烯烃碳-碳双键的速度也降低。所以羟基自由基不能与非烯烃的多卤化合物如CFCs反应,包括四氯化碳。H-CFCs包括氯仿、溴仿、氯代C1~C3烷烃和四氯乙烯等与羟基自由基的反应速率也很慢。重碳酸盐和碳酸盐能以较慢的速度将电子转移给羟基自由基。而在普通水体中,由于污染离子浓度较低,而这些离子的相对浓度较高而成为羟基自由基的主要清除剂。由于 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$ 不反应,且碳酸盐反应速率是重碳酸盐的30倍,所以碳酸盐系统对自由基清除的效果随pH值提高而增大。硫酸根、磷酸根、硝酸根和氯离子等与羟基自由基的反应速率十分低,它们对羟基自由基的清除效果可以忽略。溴离子、次溴酸和次溴酸根与羟基自由基的反应十分显著。

图1.3显示了不同污染物质与羟基自由基反应所需的羟基自由基浓度。

除了上述直接氧化之外,羟基自由基反应的另一重要途径是通过形成过氧自由基和过氧化氢等次生氧化剂对水中污染物进行氧化,这些次生氧化剂的氧化能力虽然低于羟基自由基,但由于它们的浓度可能远远超过羟基自由基,因此在高级氧化中占据重要地位。

1. 过氧自由基的形成

氧气加成到以碳为中心的自由基的速率接近扩散控制速率(如 $2 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

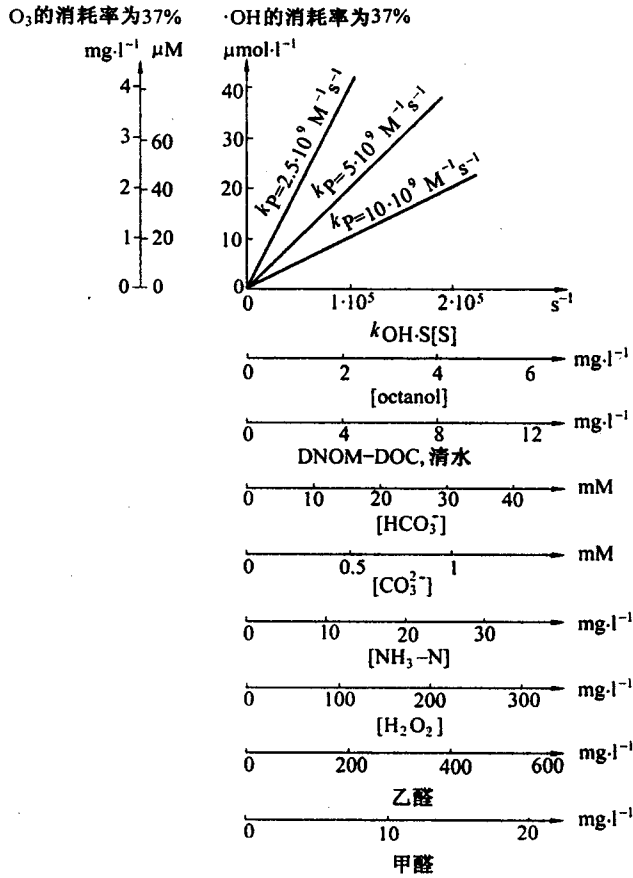
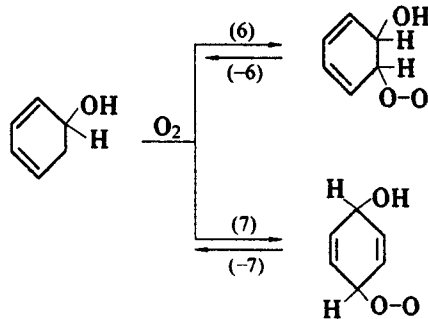


图 1.3 不同污染物质与羟基自由基反应所需的羟基自由基浓度并且是不可逆的。不过羟基环己二烯自由基(芳香化合物加羟基自由基得到)是个例外,反应在室温下可逆。随取代基夺氢能力的增强,反应失衡,形成过氧自由基。因此,为形成弱的 C—O₂· 键,C 必须有相当的电子密度。

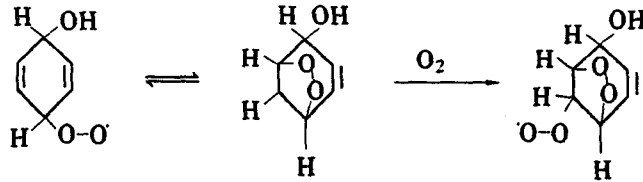


2. 单分子过氧自由基反应

碳键相连的过氧自由基如在侧链带有给电子基团,则很容易消除超氧自由基 $O_2\cdot$ 。一些富氧的碳中心自由基如 $CO_2\cdot$ 或 $(CH_3)_2NCH_2\cdot$ 与 O_2 的反应类似电子转移反应,因为过氧自由基中间体寿命太短而很难被检测也不会在水中积累。除消除超氧自由基 $O_2\cdot$ 外,还可消除 $HO_2\cdot$,其反应途径是形成 $C=O$ 键或 $C=C$ 键。



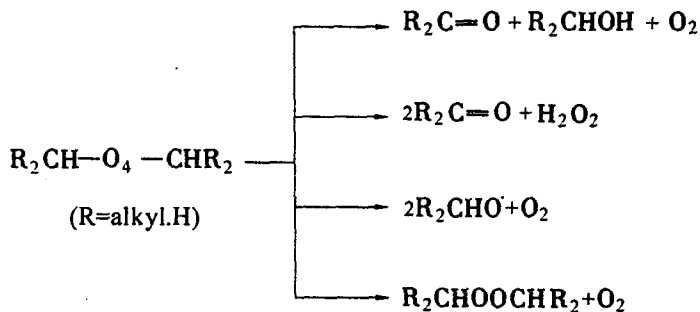
此外,单分子过氧自由基还能发生分子内夺氢反应和双键加成反应。



3. 双分子过氧自由基的反应

实际上,所有自由基反应必须是双分子衰减。最小的过氧自由基 $O_2\cdot$,不能自我终止,必须与其共轭酸 $HO_2\cdot$ 反应。 $O_2\cdot$ 与其他过氧自由基,特别是缺氧的过氧自由基的反应途径是通过电子转移产生氢过氧化物。

有机过氧自由基形成短寿命的四氧化物,后者通过多种途径分解。其中最重要的反应为



其中所形成的中间产物烃氧基自由基能进行 β 分裂并产生新的自由基,或在水的作用下进行 1,2-H 转移。

1.3 羟基自由基反应影响因素

由于羟基自由基是广谱氧化剂,水中各种杂质均能与其发生反应而消耗羟基自由基,从而降低目标污染物与羟基自由基反应的几率;而水中羟基自由基的浓度又很低,即使在高级氧化过程中羟基自由基因为不能积累,其浓度通常也在 10^{-10} mol/L 的级别。因此,这种杂质竞争对于羟基自由基反应来说影响很大。可以与目标污染物高效竞争自由基的物质称为自由基清除剂。水中羟基自由基的竞争反应如图 1.4 所示,在羟基自由基除污染的反应体系中通常同时存在目标污染物和清除剂,水中最常见的清除剂就是碳酸根和重碳酸根(CO_3^{2-} , HCO_3^-),当目标污染物是单个有害物质,如苯酚(phenols)时,原水中广泛存在的溶解性天然有机物(dissolved natural organic materials, DNOM),也称为清除剂,也就是说,水中任何物质都可以成为自由基清除剂,取决于其是否为目标污染物,如果不是,那么它就成为自由基清除剂。

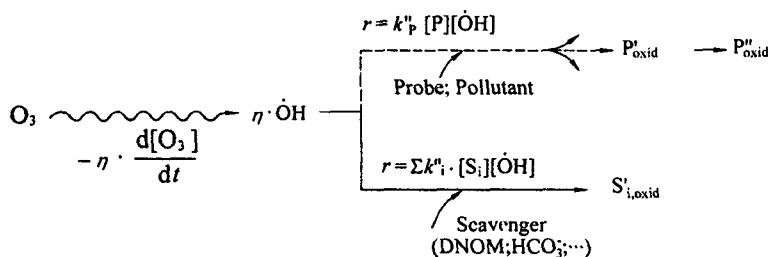


图 1.4 羟基自由基反应体系竞争反应

各种水源中均含有不同浓度的碳酸盐,其中 CO_3^{2-} , HCO_3^- 的比例由水体的 pH 值决定。而 CO_3^{2-} , HCO_3^- 对羟基自由基的清除作用相差极大,见式(1.4)、(1.5),因此不同 pH 值下相同总碳酸盐量对羟基自由基反应的影响完全不同。图 1.5 反映了在 5 mol/L 总碳酸盐的条件下,不同 pH 值下 $5 \mu\text{mol/L}$ 2-氯联苯(2-chlorinated biphenyl, 2-CB)超声波降解的一级反应常数。式(1.6)是 2-CB 的羟基自由基反应,这是一个典型的加成反应。从图 1.5 中可看出,在较高的 pH 值下, pH 值越高, CO_3^{2-} 所占比例越高,自由基清除剂与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率越快,从而大大遏制了 2-CB 的降解。

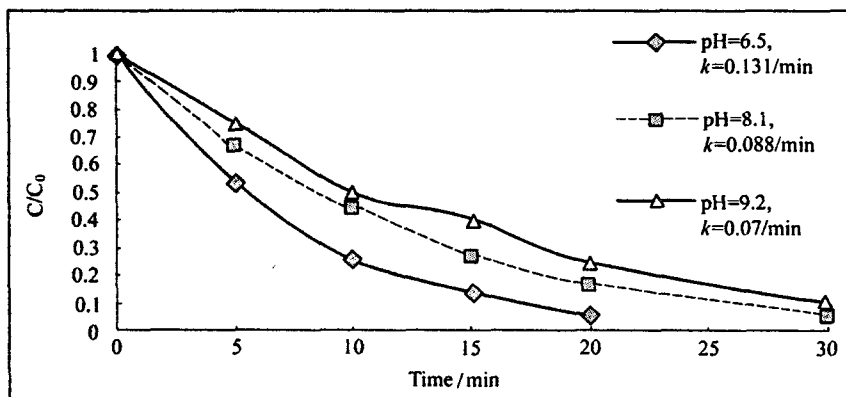
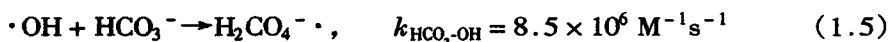
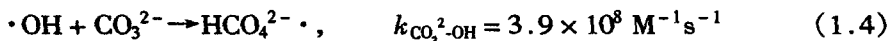


图 1.5 不同 pH 值下 5 mol/L 总碳酸盐碱度对 2-氯联苯超声波反应的影响

pH 值影响羟基自由基反应的另一途径是改变反应物的存在状态,例如氯酚在高 pH 值 (> 10) 的水中以离子形式存在,而在低 pH 值 (< 7) 的水中以分子形式存在,而氯酚分子和离子的氧化反应速率是不同的。而臭氧在高 pH 值 (> 8) 下不稳定,在低 pH 值下稳定但氧化性能下降,使反应速率降低。与之相反的是,Fenton 试剂在低 pH 值 (2.5 ~ 4) 时氧化能力最强。

第 2 章 臭氧氧化

2.1 概 述

臭氧(ozone, O_3)是由三个氧原子组成的分子,相对分子质量为 48.0,熔点为 -193°C ,正常状态下为气体。高浓度臭氧有较显著的异味,对人体有害,在空气中的瞬时嗅觉阈值约为 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$,但在几分钟内就能适应。空气中臭氧最大允许浓度对于每天连续工作 8 小时的人来说应小于 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$,对植物损伤的阈值(对流层)浓度是 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。臭氧在水中的溶解度远比氧气高,亨利定律常数为 $K_{H(0^\circ\text{C})} = 3.55 \times 10^3 \text{ kPa}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $K_{H(20^\circ\text{C})} = 1.01 \times 10^4 \text{ kPa}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,表 2.1 给出了不同温度和臭氧分压下臭氧在水溶液中饱和的浓度。臭氧在水中的紫外线(ultraviolet light, UV)吸收区域:在 258 nm 处最大吸收 $3.150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$,高浓度臭氧溶液呈现蓝色。臭氧属于强氧化剂,在水溶液中的氧化还原电位为

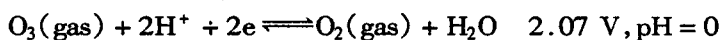


表 2.1 臭氧在水溶液中的饱和的质量浓度

温度/ $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60
溶解度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$							
臭氧分压为 0.1 MPa 时	1 130	780	570	410	280	190	160
臭氧分压约为 0.001 MPa 时, 载气为空气,臭氧在空气中的 重量比为 1.0%	8.3 (12.9)	6.7 (12.5)	4.7 (12.1)	3.1 (11.7)	—	—	—

注:括号中的数据为每升空气中所含的臭氧的质量浓度(mg/L)。20 $^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ kPa}$ 时,12 mg/L 载气等于 O_3 重量比 1.0%。

臭氧(O₃)在水处理中的使用已有百年历史,自 20 世纪 60 年代起开始得到广泛的应用,如饮用水、工业废水、冷却水、游泳池和海洋养殖水的处理,其主要目的是杀菌消毒,改善色度(color)、味觉(taste)和嗅觉(odor),氧化还原性的锰和铁离子,降解和氧化有机物,加强天然有机物(NOM)等有机物的微生物降解性,或改善后续絮凝和过滤工艺效果。与此同时,臭氧的氧化副产物也受到了关注,这方面的研究又包括两个方面:对人体有害的二次产物的生成;臭氧氧化对后续处理步骤和自来水管网的有害影响。目前臭氧在水处理中应用的研究和报道十分活跃,每年都有数百篇文章发表,另外还有大量会议的举办,其中主要的国际会议是:“World Conference of International Ozone Association”,专业性杂志有《Journal of International Ozone Association》,《Ozone Science and Engineering, Ozone News》等等,在其他有关水处理和环境技术的杂志中也能看到臭氧技术的文章。

2.2 臭氧反应机理

一旦溶解到水里,臭氧就可以和大量的生物难降解性化合物(persistent organic pollutants, POPs)反应。所产生的氧化产物的种类决定于起始化合物与臭氧反应的活性程度以及臭氧氧化的效率。臭氧在水中有两个主要反应途径,一是臭氧直接氧化,二是通过形成羟基自由基而进行自由基氧化,其中第二条反应途径是所有高级氧化技术所共有的。由于臭氧具有选择性攻击不饱和官能团的特性,水中有特殊官能团如芳香环、C=C 等的化合物容易被臭氧进攻,生成羰基化合物。对有芳香环的化合物,臭氧可以使环断裂,生成脂肪酸。

pH 值在臭氧的分解中起很重要的作用,根据不同的 pH 值,臭氧氧化按照以下两种主要的方式进行:要么是臭氧直接对难生物降解污染物发生亲电子进攻,要么是臭氧在分解过程中产生羟基自由基,然后羟基自由基进攻污染物。在酸性 pH 值范围内,臭氧接受有机化合物上有亲电选择性的特殊部位的进攻,如 C=C 双键和/或芳香环,然后将它们分解成为羧酸和酮作为最终产物。然而,当处在 pH 值为 8~9 的范围内时,由于 OH⁻ 的存在,臭氧很快分解成更活泼的·OH,后者的氧化电位为 2.80 V。在强碱环境下,许多与臭氧反应

相当慢的有机化合物能很快地被·OH氧化。·OH能快速地和大部分的目标分子反应,反应动力速度在 $10^6 \sim 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之间。·OH是一个有很高反应活性的物质,它能将有机化合物彻底矿化成碳酸盐作为最终产物。这种现象表明强碱环境是任何基于臭氧氧化的高级氧化工艺的关键参数。在碱性条件下,·OH和 OH^- 都可以作为臭氧分解成超氧根离子(O_2^-)和· O_2 自由基等中间化合物的过程的催化剂。

2.2.1 水中常见臭氧反应

臭氧与反应物反应主要是通过末端亲电氧原子,最常见的水中臭氧的反应如下。

(1)电子转移反应。其反应方程式为



(2)氧原子转移反应。其反应方程式为



(3)臭氧加成反应。臭氧与无机物的反应,直接电子转移反应是十分少见的。在有机化学反应中,也只有在一些情况下是电子转移反应。经常见到的是臭氧加成生成短寿命的中间体,后者释放氧分子,其直接结果是氧原子转移反应。臭氧加成随即重排是有机烯烃化合物臭氧化的典型反应。这一反应步骤在有机化学中得到广泛研究和应用,在水溶液中,初始加成产物——五元环的臭氧化物分解成羰基和羰基氧化物;羰基氧化物水解形成羧酸。臭氧与其他有机基团反应的初始臭氧加成产物常常重排释放氧分子或二氧化碳,进而发生氧原子转移。根据 Criegee 机理,臭氧与烯烃发生加成反应为