



水和污水处理的臭氧化学

——基本原理与应用

Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment
From Basic Principles to Applications

[德] Clemens von Sonntag 著
[瑞士] Urs von Gunten

刘正乾 译

杨少霞 文 刚 赵晓丹 等校

中国建筑工业出版社

水和污水处理的臭氧化学 ——基本原理与应用

Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment
From Basic Principles to Applications

[德] Clemens von Sonntag 著

[瑞士] Urs von Gunten

刘正乾 译

杨少霞 文 刚 赵晓丹 杨兢欣 宋 阳 校

中国建筑工业出版社

著作权合同登记图字：01-2015-6462 号

图书在版编目(CIP)数据

水和污水处理的臭氧化学——基本原理与应用/(德)
Sonntag, (瑞士) Gunten 著; 刘正乾译. —北京: 中国建筑工
业出版社, 2016. 8

ISBN 978-7-112-19299-1

I. ①水… II. ①S…②G…③刘… III. ①臭氧-应用-水处理-
研究-臭氧-应用-污水处理-研究 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 087411 号

© IWA Publishing 2015

The translation of Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment is published by
arrangement with IWA Publishing of Alliance House, Caxton Street, London, SW1H 0QS,
UK, www.iwapublishing.com

Cover image with permission of IWA: Ozone Generator Ozonia, Degrement Technologies
Photograph: Urs von Gunten

Cover Design: Timo von Gunten

Translation © 2016 China Architecture and Building Press

本书由英国 IWA Publishing 出版社授权翻译出版

责任编辑: 石枫华 兰丽婷 程素荣

责任校对: 陈晶晶 李欣慰

水和污水处理的臭氧化学 ——基本原理与应用

[德] Clemens von Sonntag 著

[瑞士] Urs von Gunten

刘正乾 译

杨少霞 文 刚 赵晓丹 杨兢欣 宋 阳 校

*

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

北京科地亚盟排版公司制版

北京盛通印刷股份有限公司印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 17 字数: 421 千字

2016 年 9 月第一版 2016 年 9 月第一次印刷

定价: 68.00 元

ISBN 978-7-112-19299-1

(28517)

版权所有 翻印必究

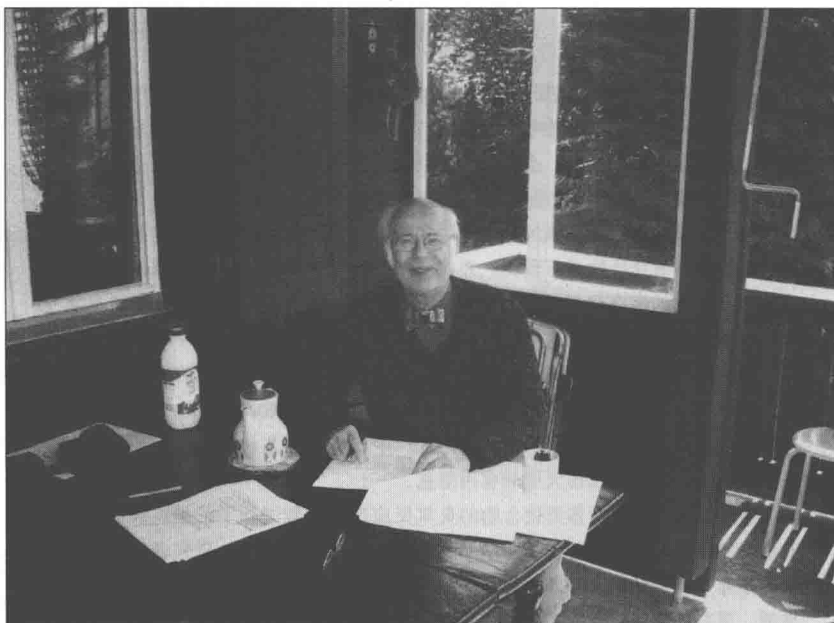
如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

在水处理中使用臭氧进行消毒和氧化的历史虽然悠久，但是对有机物转化历程的研究却一直欠缺。近些年来，臭氧与模型化合物反应生成潜在的氧化副产物的研究引起了极大的关注，也使得有机物的转化研究变得愈发重要。这些研究不仅积累了大量的氧化产物数据，对于水溶液中的臭氧反应机理也取得了实质性的研究进展。基于获得的臭氧反应机理，我们可以在尚未开展系统研究的情况下对某一化合物的氧化产物进行预测，并在已知几类相关化合物毒性的基础上对该化合物氧化产物的潜在毒性进行评估。基于这一思想，《水和污水处理的臭氧化学——基本原理与应用》这本书不仅全面探讨了迄今为止已知的所有臭氧反应机理，还将这些机理广泛应用于微污染物（如：药物和内分泌干扰物）降解的研究中。本书引用了大量的文献，并更新了臭氧反应速率常数，读者也可以把它当作工具书来使用。此外，对于给水厂和污水厂中与臭氧工艺相关的技术或管理人员来说，也可从本书中获得大量的有用信息。

本书的各个章节对各类化合物的臭氧反应速率常数进行了汇编，并涵盖了所有最新的研究成果。这对于需要新兴污染物反应动力学数据的研究者和从业人员来说是非常有帮助的。此外，每章还列举了微污染物（如：药物、农药、燃料添加剂、溶剂、臭味化合物和藻毒素）在臭氧化反应中的转化机理的大量实例。

原著作者 Urs von Gunten 和译者谨以此书献给水溶液臭氧化学领域的两位著名科学家



Clemens von Sonntag (1936—2013)



Jürg Hoigné (1930—2014)

序

本书广泛涵盖了与臭氧相关的主题，例如臭氧的发展历史、臭氧一般的物理化学性质、臭氧与无机物和有机化合物反应的动力学和机理以及水基质成分（例如溶解性有机物或溴离子）在其中的作用，等等，因此本书将有助于读者对臭氧处理过程形成一个根本性的认识。在阐述这些理论知识时，列举了很多微污染物的转化历程以及转化产物和氧化副产物毒理评价的实例。所涉及的微污染物类型广泛，涵盖了药物、农药、内分泌干扰物和工业化学品等。溴酸盐是一个非常重要的氧化副产物，因而在本书中对它的形成和控制进行了深入的讨论。同时，对其他重要的氧化副产物（如 NDMA）也进行了详细的探讨。

传统上臭氧主要用于饮用水的消毒和氧化，有时也用于污水的消毒。而近年来，臭氧也用于污水的深度处理以去除微污染物。此外，水资源在世界上的许多地方都变得更加稀缺，预计在不久的将来，臭氧在水回用中的应用也将变得愈发重要。

本书涵盖了臭氧化学及其应用的最新进展，因而它不仅适合于高级研究人员、博士后和博士研究生使用，而且也适用于相关（水厂）的从业人员，通过对书中相关原理的应用可以改进其臭氧工艺和提高其管理水平。虽然它不是一本教科书，但其部分内容也非常适合用于水的深度处理或水化学课程的教学。

本书的英文版出版于 2012 年，而本书的合著者、我的老师和朋友——Clemens von Sonntag 不幸于 2013 年病逝。他在臭氧和羟基自由基氧化微污染物的动力学和机理上做出了卓越的贡献。在此谨以本书的中文版献给 Clemens von Sonntag。

本书的英文版是献给 Jürg Hoigné 的，他是现代水溶液体系臭氧化学的奠基人。他也不幸于 2014 年病逝，这是在 Clemens 逝世之后不久，我又失去了另一位优秀的导师兼好友。假如没有 Jürg Hoigné 在臭氧分解和动力学领域所做的开创性研究，就不可能有像今天这样的臭氧在水处理领域的应用。

在我最近访问中国的过程中（译者注：Urs von Gunten 于 2015 年被评为中国科学院国际杰出学者，应中科院生态环境研究中心的邀请，于 2015 年 9 月 7 日至 22 日访问了我国的北京、合肥、杭州、嘉兴和上海等多个城市的大学、研究所、给水厂和污水处理厂），几十年来中国在科学技术领域所取得的成就给我留下了深刻的印象。我相信，无论是在中国的饮用水还是污水处理领域，臭氧都将会扮演着越来越重要的角色。

最后，我要感谢刘正乾，他在将本书翻译成中文出版的过程中做了大量的工作。当他在瑞士联邦水科学与技术研究所访学时，我们针对臭氧化学进行了很多次的讨论，他认真地去弄懂所有的细节，以便将它们准确的译成中文。我希望他的努力会有助于臭氧知识在中国的下一代臭氧专家中的普及。

Urs von Gunten

2015 年 9 月于杜本多夫和洛桑

前 言

臭氧广泛应用于发达国家饮用水深度处理的历史已经相当悠久。近些年来,为了去除污水中生物难降解的微污染物,瑞士和德国等发达国家更是致力于在城市污水厂二级出水的深度处理中使用臭氧。在我国,近年来臭氧在给水厂中的推广应用也十分迅速,但大多还集中在经济比较发达且水源水污染比较严重的地区;为了提高给水厂出水的水质,目前水源水质较好的一些地区(如武汉)的净水厂也计划采用臭氧氧化技术。然而,基于处理成本上的考虑,臭氧在饮用水深度处理中的应用目前仍不到我国给水日处理量的10%,在污水深度处理中的应用则更少。虽然可以预见,臭氧在我国的给水和污水处理中的应用将会越来越广泛,但这个过程应该会比较漫长。

译者在2013年阅读了Clemens von Sonntag和Urs von Gunten两位著名教授的著作《Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications》,受益颇深。与发达国家相比,我国不论是在给水或污水自身的性质上,还是它们所含的微污染物种类、数量和浓度水平上,均存在着显著的差异,从而导致国外的相关成果和经验大多难以直接应用。考虑到臭氧技术在我国给水和污水处理中具有广阔的应用前景,译者认为,将本书翻译成中文出版会有助于我国的科研工作者开展相关研究工作。因此译者在瑞士联邦水科学与技术研究所(Eawag)的Urs von Gunten教授研究组访学期间,向Urs von Gunten教授表达了翻译该书的意愿,并随即得到了Urs von Gunten教授的热情支持和鼓励。他不仅对译者在翻译中遇到的疑问给出了及时、耐心和细致的解答,而且向译者提供了英文书初稿的Word版本。此外,Urs von Gunten教授反复跟译者强调,在从文献引用到原著以及再从原著译成中文的过程中,虽然作者和译者都会尽力避免出错,但错误仍在所难免。因此,当读者在研究中需要引用书中的反应动力学数据时,Urs von Gunten教授强烈建议读者根据本书追踪原始文献,经过确认后再进行引用。

原著的第一作者——Clemens von Sonntag教授于2013年4月5日逝世,无缘见到其著作中译本的出版。而译者在Eawag翻译本书期间,惊闻臭氧领域的著名科学家——Eawag的Jürg Hoigné教授于2014年4月15日辞世,译者无缘得见。在此,特以本书向这两位著名的科学家致敬。

本书的绝大部分翻译工作是译者在Eawag访学期间完成的,译者在Eawag的大部分闲暇时光都伴随着该书的翻译而度过。本书最终能得以出版让译者倍感欣慰,感谢很多人在本书的翻译、校对、修订和出版过程中提供的帮助。感谢华北电力大学的杨少霞教授(第6章、第7章)、西安建筑科技大学的文刚副教授(第4章、第14章)以及哈尔滨工业大学的博士研究生赵晓丹(第1章、第2章和第3章)、杨兢欣(第8章、第9章和第10章)和宋阳(第5章、第11章、第12章和第13章)对相关章节的校对。感谢华中科技大学的崔玉虹副教授对全书的修订和文字的润色。感谢华中科技大学硕士研究生邓琳和闫娅慧对本书参考文献格式的整理以及图表和相关数据的校对。感谢华中科技大学硕士研

究生赖辉辉和郭晓磊对本书的通读。感谢华中科技大学本科生涂嘉玲协助我完成了对本书的校稿。感谢中国建筑工业出版社的石枫华编辑在本书出版过程中给予的热情帮助。本书的部分出版费用是从译者负责的国家自然科学基金项目中支付，在此一并表示感谢。

在翻译本书的过程中，发现了原书中的 60 余处印刷错误，译者对它们均进行了校正，这些校正均得到了原著作者 Urs von Gunten 教授的认可。考虑到有些读者在阅读本书后，可能会再去阅读英文原著，因此将这些印刷错误和校正作为本书的附录。本书涉及的内容广泛，尤其是部分章节涉及较多的有机化学方面的知识，受译者的专业知识所限，错误在所难免，敬请读者不吝指正。

译者 刘正乾
2015 年 9 月于华中科技大学

目 录

序

前言

第 1 章 本书的历史背景及范围	1
第 2 章 臭氧的物理和化学性质	5
2.1 引言	5
2.2 臭氧的产生	5
2.3 臭氧在水中的溶解度	7
2.4 臭氧的紫外-可见光光谱	8
2.5 臭氧浓度的测定	9
2.6 测定臭氧反应动力学的方法	12
2.7 臭氧与其他氧化物种的还原电位	15
2.8 臭氧溶液的稳定性	16
2.9 臭氧的反应活性	16
第 3 章 饮用水和污水中的臭氧反应动力学	20
3.1 臭氧在各类水源中的稳定性	20
3.2 DOM 的分子量分布	27
3.3 矿化和化学需氧量	29
3.4 可同化有机碳的形成	29
3.5 消毒副产物的生成和控制	30
3.6 DOM 的紫外吸收	31
3.7 去除微污染物的相关臭氧动力学	32
3.8 羟自由基的产量和 DOM 对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获率	34
3.9 $\cdot\text{OH}$ 途径去除臭氧难降解微污染物	35
3.10 臭氧高级氧化技术	36
第 4 章 微生物灭活和臭氧氧化微污染物生成产物的毒理学评价	41
4.1 消毒动力学	41
4.2 消毒机理: 细胞膜和 DNA 的作用	43
4.3 与核酸组分的反应	44
4.4 与 DNA 的反应	45
4.5 臭氧在给水和污水消毒中的应用	46
4.6 臭氧氧化产物的毒理学评价	47
4.7 内分泌干扰物	47
4.8 抗菌化合物	52

4.9 毒性	53
第5章 臭氧在饮用水和污水处理工艺中的应用	56
5.1 历史回顾	56
5.2 带有臭氧氧化的饮用水处理工艺流程	57
5.3 水源水、饮用水和污水中的微污染物	60
5.4 臭氧氧化在污水深度处理中的应用	61
5.5 饮用水和污水处理中去除微污染物过程的能耗	63
5.6 源头控制	64
5.7 污水回用	64
5.8 臭氧在城市水循环中的应用比较	66
第6章 烯烃	68
6.1 烯烃的反应活性	68
6.2 Criegee 机理	71
6.3 部分氧化	73
6.4 自由基路径的臭氧氧化物分解	74
6.5 α -羟烷基过氧化物的检测	74
6.6 烯烃与臭氧的反应—反应的产物和活性中间体	75
6.7 含有烯烃结构的微污染物	87
第7章 芳族化合物	94
7.1 芳族化合物的反应活性	94
7.2 臭氧加合物的分解	100
7.3 芳族化合物与臭氧的反应—反应产物和活性中间体	102
7.4 含芳环的微污染物	108
第8章 含氮化合物	115
8.1 含氮化合物的反应活性	115
8.2 一般的反应机理	122
8.3 带有含氮基团的微污染物	129
第9章 含硫化合物的反应	143
9.1 含硫化合物的反应活性	143
9.2 硫醇	144
9.3 硫醚、二硫醚和亚磺酸	144
9.4 亚砷	146
9.5 含有臭氧反应活性硫的微污染物	147
第10章 含有臭氧反应活性位点 C—H 基团的化合物	149
10.1 含有臭氧反应活性位点 C—H 基团的化合物的反应活性	149
10.2 一般性的机理探讨	150
10.3 甲酸根离子	153
10.4 2-甲基-2-丙醇（叔丁醇）	154
10.5 2-丙醇	155

10.6	碳水化合物	160
10.7	三氧化二氢——一个短暂中间体的特性	162
10.8	不含臭氧反应活性杂原子的饱和和微污染物	163
第 11 章	无机阴离子和过臭氧过程	164
11.1	引言	164
11.2	氢氧根离子	166
11.3	过氧化氢离子——过臭氧过程	166
11.4	氟	168
11.5	氯	169
11.6	次氯酸根	169
11.7	亚氯酸根	170
11.8	溴离子	171
11.9	次溴酸根	171
11.10	亚溴酸根	172
11.11	碘离子	173
11.12	亚硝酸盐	174
11.13	叠氮化物	174
11.14	硫化氢	175
11.15	亚硫酸氢根	176
11.16	水处理中溴酸盐的生成和控制	176
11.17	溴离子催化反应	179
11.18	碘离子相关问题的应对	179
第 12 章	金属离子与臭氧的反应	181
12.1	金属离子的反应活性	181
12.2	砷	182
12.3	钴	182
12.4	铜	182
12.5	铁	183
12.6	铅	183
12.7	锰	184
12.8	硒	185
12.9	银	185
12.10	锡	186
12.11	金属离子微污染物	187
第 13 章	自由基与臭氧的反应	188
13.1	自由基的反应活性	188
13.2	还原性自由基与臭氧的反应	189
13.3	碳中心自由基与臭氧的反应	190
13.4	氧中心自由基与臭氧的反应	192

13.5	氮和硫中心自由基与臭氧的反应	193
13.6	卤原子中心自由基与臭氧的反应	194
第 14 章	羟基自由基和过氧自由基的反应	198
14.1	引言	198
14.2	羟基自由基的反应	198
14.3	$\cdot\text{OH}$ 反应速率常数的测定	201
14.4	臭氧反应中 $\cdot\text{OH}$ 的检测	203
14.5	臭氧反应中 $\cdot\text{OH}$ 产率的检测	204
14.6	过氧自由基的生成	206
14.7	过氧自由基的氧化还原性及其与臭氧的反应	206
14.8	过氧自由基的单分子衰变	206
14.9	过氧自由基的双分子衰变	207
14.10	氧基自由基的反应	208
14.11	$\cdot\text{OH}$ 在氯酸盐和溴酸盐形成中的作用	209
14.12	$\cdot\text{OH}$ /过氧自由基去除臭氧难降解微污染物	213
参考文献		220
附录——英文原著中的印刷错误汇总		255

第 1 章 本书的历史背景及范围

臭氧的发现者 Christian Friedrich Schönbein (1799—1869, 见图 1.1) 出生在德国麦琴根一个染匠的家庭。仅凭着一生中的这次发现臭氧的试验, 没有受到正规教育的他成了欧洲卓越科学家的一员。在被提名为巴塞尔大学教授前, 他曾在德国、英国和法国做过研究。1830 年巴塞尔大学授予他荣誉博士学位。在 1840 年成为巴塞尔市的荣誉市民后, 开始积极参与市政府 (Notle, 1999) 的行政与立法工作。他因发现臭氧 (1839) 而出名, 实际上他还发现了燃料电池的原理 (1839) 及火药棉 (1846)。他在以零陵香树脂为载体进行的臭氧试验中发现了过氧化物酶 (1855), 该方法很容易筛查结肠癌 (粪便中血红蛋白的行为类似于过氧化氢酶), 到现在仍在使用。他也是第一个 (von Sonntag, 2006) 将二价铁离子与过氧化氢组合进行反应的科学家 (Schönbein, 1859), 在晚了将近 40 年后 Henry John Horstman Fenton (1854—1929) 才对该反应进行了深入的研究 (Fenton, 1894; Fenton & Jackson, 1899), 因而该反应被命名为 Fenton 反应。由于这种新种类氧的强烈气味 [来源于希腊语 “ὄζειν” (ózein): 嗅 (见第 2 章) (Schönbein, 1840)], Schönbein 把它命名为 “臭氧”, 而且他几乎推导出了臭氧的正确结构 (Schönbein, 1854)。Schönbein 还描述了臭氧和碘化物的反应, 并建立了灵敏度最高的靛蓝检测臭氧的方法 (Schönbein, 1854)。靛蓝法直到今天仍在使用 (第 2 章)。应 Justus von Liebig (1803—1873) 的邀请, Schönbein 的一篇著名综述发表在 Liebig 主编的 “年鉴” 上, Liebig 写道: “Herr Professor Schönbein hat auf meinen Wunsch seine Untersuchungen über diesen Gegenstand für die Leser der Annalen zusammengestellt. Ich betrachte die Erscheinungen und Beobachtungen, welche dieser ausgezeichnete Forscher beschreibt, für eben so wichtig wie bedeutungsvoll für die Wissenschaft, denn es ist von jeher die Entdeckung einer neuen Eigenschaft der Materie die Quelle neuer Naturgesetze und die Quelle der Einsicht in bis dahin unerklärliche Erscheinungen gewesen. — 一经我要求, Schönbein 教授就收集整理了他自己关于臭氧方面的研究。我认为对于科学而言, 这个杰出科学家对现象和观察所做的描述同样具有重要的价值。因为物质新性质的发现通常是新的自然规律产生和理解目前无法解释的现象的源泉。”

Schönbein 不仅是一位杰出的科学家, 也是一位好搭档 (Oesper, 1929a; Oesper, 1929b)。Justus von Liebig 在给 Friedrich Wöhler (1800—1882) 的信中写道: “Schönbeins Humor ist unschätzbar; wenn ich nur seinen Magen hätte. — Schönbein 的幽默感是无价的, 而且我希望我能和他一样的能吃能喝。”

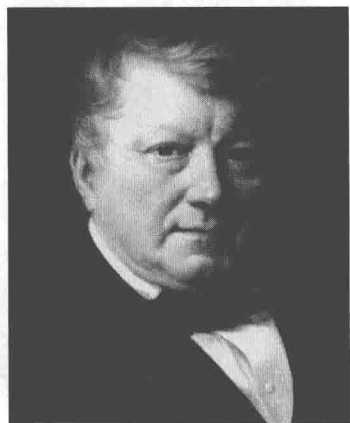


图 1.1 Christian Friedrich Schönbein (1799—1868)。图像采集于巴塞尔大学图书馆

臭氧化学的第一个百年史在 M. C. Rubin (Rubin, 2001, 2002, 2003, 2004, 2007, 2008, 2009; Braslavsky & Rubin, 2011) 的八篇优秀论文中已经进行了详细的论述, 因而, 此处我们只进行简短的概述。

Schönbein 发现电解稀硫酸会产生臭氧, 又观察到白磷自氧化时也会产生臭氧 (“磷的气味”)。后者是刚发现臭氧那些年制备臭氧的标准方法。他在 1839 年 3 月 13 日将其发现报告给巴塞尔自然科学协会时写道: “Über den Geruch an der positiven Elektrode bei der Elektrolyse des Wassers——电解水过程中阳极产生的味道”。Schönbein 已经意识到低浓度的碳、铁、锡、锌和铅会阻碍臭氧的产生 (Schönbein, 1844)。Schönbein 认为这是臭氧具有氧化性的证据。然而, 在那个时代推断臭氧的结构非常困难。Schönbein 起初认为臭氧结构与卤素相近, 因为它的气味与氯和溴相似。后来他又假设臭氧包含氧和氢元素 (Schönbein, 1844)。多年后他才接受由 Jacob Berzelius (1779—1848) 于 1846 年提出的臭氧是氧的另外一种形式的观点 (Nolte, 1999)。他在给 Michael Faraday (1791—1861) 的信中写道: “Wir können nicht länger an der Tatsache zweifeln, dass Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen, in einem aktiven und einem inaktiven, in dem ozonischen und dem normalen Zustand existiert.——氧存在着两种不同的形态, 活性的和非活性的, 即臭氧状态的和正常氧的状态, 我们不能再怀疑这一事实。”

现在使用的臭氧发生器是 Werner von Siemens (1816—1882) 于 1857 年发明的, 而正是这项发明才使得臭氧的工业应用成为可能。

工业应用总是随着技术进步而飞速发展。在 Wilhelm Konrad Röntgen (1845—1923) 发现 X 射线后, 芝加哥的一位物理学家就意识到这个生物有效辐射可能可以用于癌症治疗, 这距离第一个病人采用 X 射线治疗还不到两个星期的时间 (Grubbé, 1933; von Sonntag, 1987)。同样, 在性能可靠的紫外灯面世的同一年 (Perkin, 1910), 一座采用紫外消毒的可供 20000 人饮用的自来水水厂便建成了 (von Sonntag, 1988)。无独有偶,

Robert Koch (1843—1910) 在 1876 年及 1884 年分别发现炭疽和霍乱的病原体后不久, 有关臭氧消毒 (Sonntag, 1890) 与氯消毒能力的研究 (Nissen, 1890) 同时发表在同期刊上。大约 10 年后臭氧消毒在水处理中得以实现 (见下文和第 5 章)。

Carl Friedrich Harries (1866—1923) 首次系统的开展了有机化合物的臭氧化学研究, 他是基尔大学的教授, 也是 Werner von Siemens 的女婿, 就是他给有机化合物 (特别是烯烃) 与臭氧反应形成的化合物命名为 “臭氧化物” (Rubin, 2003)。

Rudolf Criegee (1902—1975, 图 1.2) 的研究开始于 20 世纪 40 年代后期, 他在臭氧反应机理的研究中取得了重大突破, 因而烯烃与臭氧的反应 (Criegee, 1975) 以他的名字命名。本书的一位作者 (CvS) 和 Criegee 非常熟悉, 因为 Criegee 曾经是卡尔斯鲁厄理工学院的有机化学博士学位答辩委员会委员,



图 1.2 Rudolf Criegee (1902—1975)。卡尔斯鲁厄理工学院 (前身是卡尔斯鲁厄工业大学) 化学系

那时 CvS 还在朝着成为光化学家和辐射化学家而努力，有一天臭氧化学会成为 CvS 的研究兴趣所在是他始料未及的。

在那个时代，臭氧化学的研究主要在有机溶剂中进行 (Bailey, 1978; Bailey, 1982) [水溶液中的见 (Bailey, 1972)]。作为瑞士联邦水科学与技术研究所 (Eawag) 的所长 (1970—1992)，Werner Stumm (1924—1999) (Giger & Sigg, 1997) 意识到臭氧在水处理中应用的巨大潜力，而当时对臭氧在水溶液中的反应还了解的非常少 (Stumm, 1956)。由于 Hoigné 在水溶液中的臭氧化学领域 (也是本书的主题) 所做的开创性研究，Stumm 邀请 Jürg Hoigné (Giger & Sigg, 1997) 加入他的研究组来开展相关的研究，让水溶液中的臭氧化学研究变得更加有趣。正是 Hoigné 发现了臭氧在水溶液中的反应可能会诱发自由基反应 (Hoigné & Bader, 1975)，而这种自由基反应在有机溶剂体系中则不会发生。Hoigné 最初也是一位放射化学家，他和本书的一位作者 (CvS) 的友谊可以追溯到 20 世纪 60 年代中期，当时 Hoigné 仍然是放射化学界的活跃会员。在这种知识背景下，他把辐射化学的方法引入到臭氧化学中来阐明它在水溶液中的反应 (Bühler *et al.*, 1984; Staehelin *et al.*, 1984)。本书的另一位作者 (UvG) 于 1992 年加入了 Hoigné 在 Eawag 的研究组，后来成为他的继任者。我们 (CvS 和 UvG) 在与 Jürg Hoigné 的讨论中受益匪浅，我们很荣幸能把这本书献给他。

在 19 世纪末，研究者们几乎同时发现了臭氧 (Sonntag, 1890) 和氯 (Nissen, 1890) 的消毒能力。1906 年世界上第一座臭氧消毒装置在尼斯市 (法国) 开始应用 (Kirschner, 1991)。不久之后 (1911)，世界上第一座紫外线消毒装置在马赛附近开始运行 (von Sonntag, 1988)。尽管臭氧和紫外线消毒技术很早就得到了应用，但几十年来水厂的消毒都是氯消毒占主导，这种状况一直持续到 20 世纪 70 年代，甚至更晚一些，当研究者发现氯消毒具有明显的缺点 (氯化消毒副产物，难以有效灭活贾第鞭毛虫囊肿和隐孢子虫的卵囊) 时，臭氧和紫外线消毒才得到了重视。再后来，微污染物氧化也成为臭氧应用的一个重要领域 (第 5 章)。

由于臭氧在饮用水和污水处理中的重要性日趋显著，一些相关的图书得到了出版 (Evans, 1972; Langlais *et al.*, 1991; Beltrán, 2004; Rakness, 2005; Gottschalk *et al.*, 2010)。这些书大多涉及技术方面，或当研究者们开始关注臭氧化学时，它们未能涵盖这方面的最新研究进展。大部分的会议论文和出版的科技论文报告了很多有趣的细节，但它们没有涵盖水溶液中臭氧化学机理的一般基础概念。本书打算填补这个明显的空缺，并且通过基础的机理原则的运用来帮助研究者提高他们的研究水平。机理的“假说”是科学进步的基石：“Hypothesen sind Netze, nur der wird fangen, der auswirft. ——假说是网，只有撒网的人才能捕获。” [Friedrich Philipp Freiherr von Hardenberg (1772—1801)，笔名是“Novalis”，德国诗人和学者]。然而，有一点需要说明，我们不应该盲目地坚持这些假说：“Hypothesen sind Wiegenlieder, womit der Lehrer seine Schüler einullt, der denkende treue Beobachter lernt immer mehr seine Beschränkung kennen, er sieht; je weiter sich das Wissen ausbreitet, desto mehr Probleme kommen zum Vorschein. ——假说是催眠曲，教师用它来暂时平息学生的疑问，而其中不断思考和细心观察的人会越来越意识到自己的局限性，他明白：知道得越多，疑问也越多。” [Johann Wolfgang von Goethe (1749—1832)，歌德—德国诗人和学者]。机理需要不断修正，因为科学理论永远无

法被证实，其中必定包含着被证伪的可能——否则它们就是过于笼统而无用的 [Karl Raimund Popper (1902—1984)，波普尔—奥地利哲学家]。读者将看到我们在有关研究中也运用了这些原则；当新的试验证据出现时，我们必须修正已经发表的反应机理。此时，我们与 Schönbein 的想法是一致的，有报道 (Oesper, 1929a) 他曾经说过：“至于我，发现真理远比坚持自己的观点更为重要，为什么人们应该坚守那些经不起实践检验的观念。越早认清事实越好，即使表面上看来这些观念曾经出现的如此巧妙。”

然而，机理并不是用来供象牙塔里的物理化学家们自娱自乐，它具有很大的预测价值。在分析化学中，人们通常只会发现自己正在寻找的东西，而对机理的思考则会引发更详细和深入的研究。

基于这种思想，负责 IWA 出版的 Maggie Smith 和作者们同意以尽可能低的价格销售这本书，不仅让资深科学家觉得价格实惠，而且让环境科学与工程的学生也买得起。为了扩展臭氧化学与应用知识或方便刚涉入该领域的研究者，我们尽可能多的列入参考文献，并且引用最新文献到 2012 年年初。我们也汇总了水溶液中的臭氧反应速率常数，并更新了较早的汇总版本 (Neta *et al.*, 1988)。给水厂和污水处理厂的管理人员在本书中可以找到消毒和臭氧氧化及基于臭氧的高级氧化技术去除污染物的最新进展，并了解其可能因副产物（如：溴酸盐）而引起的一些局限性。此外，本书还给出了一些给水和污水处理方案中采用臭氧的例子。最后，由于饮用水资源正成为稀缺资源，尤其是在干旱的国家，本书中有一段内容专门描述臭氧处理对水回用技术的贡献。

在写这本书时，我们花了很多本就有限的空余时间在电脑屏幕前或校正草稿。这对于我们的家庭特别是我们的妻子 Ilsabe 和 Birgit 来说是一个相当大的负担，她们错过很多本该有趣且可与我们分享的活动。然而我们是最幸运的，尽管牺牲了这些，Ilsabe 和 Birgit 还是给了我们爱的支持，这也体现在本书的成功完成上。对此我们不胜感激。

第 2 章 臭氧的物理和化学性质

2.1 引言

Schönbein 将其命名为臭氧是因为它具有强烈的气味（第 1 章）。在 1854 年发表的综述中，他计算出臭氧浓度为 1ppm 时就可以通过闻气味的方式检测到（Schönbein, 1854）。他还提出为什么鼻子能非常灵敏地检测臭氧的问题。本书的一位作者（CvS）假设鼻子中的受体不记录臭氧本身，而是记录皮肤中某些未知物质与臭氧反应后生成的有强烈气味的物质。一个典型的实验室试验即可证明这一点。倒一些臭氧水在手中，它们闻起来很像臭氧，然而过一段时间后，当所有的臭氧完全挥发/反应后，手中依然会有气味。铁的气味是因为铁与皮肤接触生成不饱和的醛和酮（Glindemann *et al.*, 2006）。同理，臭氧与皮肤接触也有可能生成闻起来很强烈的挥发性化合物。

鼻子是最灵敏的仪器，当空气中臭氧浓度达到 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时即可感知，当浓度在 30~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右时可清晰检出（Cain *et al.*, 2007）。然而，嗅觉会很快失灵，从而产生臭氧浓度正在减少的错觉。因此，必须立即采取措施进行通风，将实验室中有毒的臭氧排掉。

Schönbein 描述过臭氧的毒性，大约 2mg 臭氧可杀死一只大兔子（Schönbein, 1854）。因此应避免长时间暴露在臭氧中。大多数工业化国家要求工作时每日空气中的最高臭氧限值为 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （以 8h 计）（Rakness, 2005）。臭氧暴露限值及其对人类毒性的信息可参考两份资料（Kirschner, 1991；Rakness, 2005）。

臭氧的一些物理性质见表 2.1。

臭氧的物理性质		表 2.1	
物理性质	数值	物理性质	数值
分子量	48Da	0℃水中的溶解度	2.2 $\times 10^{-2}$ mol/L
偶极矩	0.537D	20℃水中的溶解度	1.19 $\times 10^{-2}$ mol/L
键长	1.28Å	0℃时的亨利常数	35atm·L/mol
键角	117°	20℃时的亨利常数	100atm·L/mol
熔点	-192.7℃	爆炸阈值	10%臭氧
沸点	-110.5℃		

2.2 臭氧的产生

Schönbein 在电解稀硫酸时发现了臭氧。在大电流密度及冷却条件下，用金或铂做阳极电解硫酸（20%），产生的氧气会含 4%~5%的臭氧。用铂丝做阳极并冷却至-14℃，臭氧产率会进一步增加。

尽管需要其他电极和耐臭氧性膜，在水溶液中电解生成臭氧仍是很方便的（McKenzie