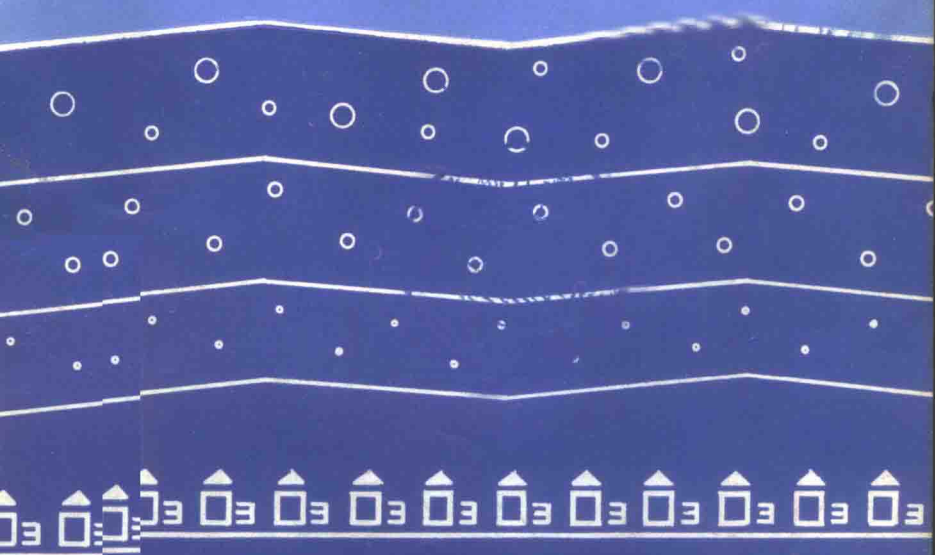


臭氧化法 水处理工艺学

〔苏〕 M·A 谢甫钦柯 著
B·B 利荣诺夫
刘 存 礼 译



清华大学出版社

臭氧化法水处理工艺学

〔苏〕 M·A 谢甫钦柯

B·B 利荣诺夫

著

刘存礼 译

清华大学出版社

内 容 简 介

本书介绍了臭氧的物理化学性质及其与有机物质、无机物质的反应过程,较详细、系统地介绍了臭氧化法在生活饮用水及工业给水处理方面和各种工业废水处理方面的应用。书中系统地叙述了臭氧化法水处理工艺中臭氧的制造、空气处理、臭氧与水的接触反应等装置以及水处理站的设计和计算。

本书可作为环境保护、环境工程特别是水处理专业方面设计和科研人员及大专院校师生的参考书。

臭氧化法水处理工艺学

(苏) M·A 谢甫钦柯 著

B·B 利柴诺夫

刘 存 礼 译

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

河北新华印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

☆

开本: 787×1092 1/32 印张: 4.75 字数: 105 千字

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数: 0001—4,000

统一书号: 15235·258

定价: 1.05 元

目 录

一	前 言	(1)
二	臭氧及其与有机物和无机物的反应	(5)
三	臭氧在饮用水和工业给水中的应用	(11)
四	工业废水和生活污水的处理	(28)
	1. 臭氧化法处理含酚废水	(28)
	2. 臭氧化法处理含石油及石油制品废水	(29)
	3. 废水中合成表面活性物质的分解破坏	(35)
	4. 含有硝基化合物, 四乙铅, 致癌物质 及其它污染物质废水的臭氧化法处理	(41)
	5. 含木质素废水的臭氧化法处理	(46)
	6. 含氰化物及硫氰化物废水的 臭氧化法处理	(48)
	7. 经生化法处理后的废水的 臭氧化法处理	(52)
五	水处理站中臭氧的制造和利用	(54)
	1. 臭氧发生装置的工艺原理图式	(54)
	2. 无声(势壘)放电法生产臭氧	(55)
	3. 臭氧发生装置	(59)
	4. 用于合成臭氧时的空气处理系统的 工艺原理图式	(72)
	5. 空气的预处理	(74)
	6. 利用吸附剂对空气进行深度干燥处理	(89)

7.	利用吸附剂对空气进行干燥处理的装置	(93)
8.	臭氧化学吸收过程的物理化学原理	(102)
9.	臭氧化法处理饮用水	(106)
10.	利用臭氧处理具有高吸收臭氧性能的水	(113)
六	臭氧化法水处理设备的设计说明	(121)
1.	臭氧化法水处理设备的计算	(121)
2.	臭氧化法水处理站的平面布置	(136)
3.	臭氧化法水处理过程技术参数的监控	(137)
4.	臭氧化法水处理装置中应用的管道和材料	(138)
5.	臭氧化法水处理的技术经济计算	(139)
七	臭氧化法水处理装置运行时的技术安全及环境保护措施	(142)

一 前 言*

臭氧 (O_3) 是氧的同素异性体, 由三个氧原子构成, 常温常压下是一种不稳定的淡紫色气体, 并可自行分解为氧气 (O_2)。微量时, 具有一种“清新”气味, 浓度高时则具有强烈的漂白粉味。臭氧具有极强的氧化能力, 在水中的氧化还原电位仅次于氟而居第二位。

臭氧自 1785 年发现以来, 到现在作为一种强氧化剂, 消毒剂, 精制剂, 催化剂等已广泛用于化工、石油、纺织、食品及香料、制药等工业部门。从 1905 年起, 臭氧开始在水处理方面得到应用, 作为饮用水的消毒剂现在在欧洲主要城市的自来水消毒方面已基本上达到普及的程度。至 1977 年, 全世界用臭氧消毒自来水的水厂已达 1139—1239 座。水厂规模愈来愈大, 1969 年, 苏联莫斯科即建成臭氧消毒处理水量为 $1.2 \times 10^6 m^3/d$, 臭氧产量为 $200 kg/h$ 的自来水厂。1980 年加拿大蒙特利尔又建成目前世界上最大的臭氧消毒处理的自来水厂, 处理水量达 $2.3 \times 10^6 m^3/d$, 臭氧产量为 $300 kg/h$ 。

近年来, 随着工业发展, 环境污染严重, 在水处理及水污染的治理方面又出现了新的问题。例如在饮用水消

毒方面，由于水源污染（特别是人工合成有机物的污染）加重，使用氯对水进行消毒处理产生了严重后果。从1973年起，荷兰，加拿大，美等国相继发现用氯消毒后的自来水中产生卤代有机物（氯仿，三氯甲烷等），并经动物实验证实有致癌危险。至于用氯对污水进行消毒处理，则水中将产生更多的有毒有害物质。在工业废水处理方面，由于工业废水中出现了一些新的，不能被生化降解的或有机的有机物污染（如农药，合成洗涤剂废水），同时，为了保护环境和水资源以及能够使处理过的污水得到回用，环境保护和有关部门制订了严格的法律和标准。在许多情况下，工业废水必需经过三级深度处理（如二级生化处理实际上只能去除污水中所含有机物浓度的80%才能满足水污染治理和废水回用的要求。臭氧化法作为有效的废水深度处理手段之一，具有氧化能力强，反应快，使用方便（臭氧的制造，输送和投配等），不产生二次污染等一系列优点而受到重视。1975年以来，在美国建成或正在设计建造的利用臭氧消毒的生活污水处理厂的总处理能力约达 $2.04 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$ 臭氧产量800kg/h。国外利用臭氧处理工业废水（例如，炼油，印染，含酚，含氰等工业废水）方面，已取得明显成果。

臭氧在工业上以及在水处理方面的应用，促进了臭氧发生器制造工业的发展，美、日、法不少公司生产各种不同形式（竖管式、主管式，板式等）的臭氧发生器，单机臭氧产量已由60年代的每台1kg/h，每管5g/h，提高到70年代的每台30kg/h，每管50g/h，最大的发生器每台产量可达40kg/h。臭氧发生器制造工业的发展和臭氧生产成本的降低反过来又促进了臭氧在水处理等方面应用的推广。

从60年代末开始，在我国开始了臭氧发生器的研制，

70年代以后，在北京，上海，抚顺等地也相继开展了臭氧化法水处理方面的各项研究。到现在为止，我国已能制造各种不同形式的臭氧发生器，并已定点成批生产。与此同时，国内利用臭氧对自来水消毒，以及工业废水（炼油，印染，胶片等废水）的处理都已获得不少的成果，但是，应当看到，在臭氧发生器生产方面和世界先进国家相比，我们还很落后（例如臭氧发生器的每台产率和单管产率都处于国外60年代的水平）。特别是臭氧化法在水处理方面的实际应用仅刚刚开始，还存在不少问题。

当前臭氧化法水处理工艺方面的发展方向为：深入研究臭氧化法在各种不同情况下水处理过程中的反应动力学和反应机理及其与臭氧投配方式之间的关系，以及深入研究影响这一复杂化工过程的各种因素及臭氧化过程中的各种中间产物和最终产物等。臭氧化法水处理工艺有着广阔的发展前途。已经证明，臭氧可用于水中污染物的氧化与分解；脱色、除臭、杀菌、灭藻与病毒灭活；除铁、除锰、除硫化物、除酚、除氰、除农药、除石油制品及合成洗涤剂、除水中致癌物质、以及降低水中的BOD、COD等等，都具有特殊的处理效果。一些资料中称“臭氧化法是一种万能的水处理方法”。可以设想，随着我国四个现代化建设事业的发展，臭氧化法水处理工艺在我国的环保事业中也将得到发展，发挥巨大作用。

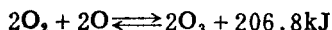
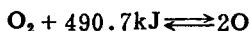
本书比较系统全面地介绍了世界上特别是苏联在臭氧化法水处理方面取得的成果。书中叙述了臭氧在天然水，饮用水，工业给水及工业废水处理方面的试验和应用的各種数据和结果。书中还较详细地介绍了臭氧发生器和空气处理工艺及设备，还有臭氧化法水处理站的设计和运转经验等。

本书可供从事臭氧化法水处理工艺方面的设计，运转管理，施工，及科研人员，大专院校环境工程、水处理专业的师生以及从事环境保护，水污染治理，卫生防疫等有关人员使用。

二 臭氧及其与有机物 和无机物的反应

臭氧的物理化学性质

臭氧的工业化生产是在放电电场作用下，氧分子分裂为氧原子，而后再合成为臭氧分子的过程：



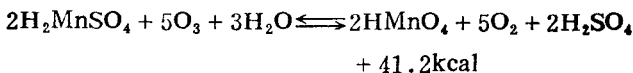
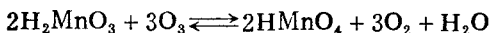
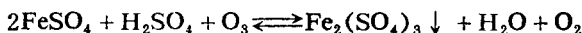
臭氧分解时可以释放出很大的热量，从而可能成为产生爆炸的起因【臭氧工业化生产时，在臭氧化氧气或臭氧化空气（臭氧与氧或臭氧与空气）的混合气体中通常只含有2%—5%的臭氧，因而无爆炸危险】。

当温度为零度（0℃）和压力为760 mmHg时，臭氧的溶解度为0.68g/l。20℃时，臭氧的溶解系数等于0.32。

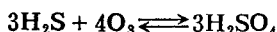
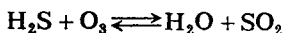
臭氧具有很高的氧化能力。臭氧-氧蒸气的还原电位在酸性介质中等于2.07V，在碱性介质中则等于1.24V。臭氧在氧化反应中可以单个氧原子参加反应，或以三个氧原子加入反应产物中去。在另外一些情况下，臭氧可作为催化剂以提高氧气的氧化能力。

无机物的臭氧氧化反应

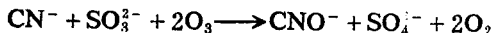
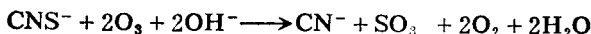
臭氧可将银 (Ag^+), 钴 (Co^{2+}), 锰 (Mn^{2+}), 铁 (Fe^{2+}) 氧化为高价化合物。当臭氧与铁、锰进行反应时, 其化学反应方程式为:



氮氧化物 NO 及 NO_2 也能很快地和臭氧进行反应。臭氧可氧化硫化氢, 其反应方程式为:

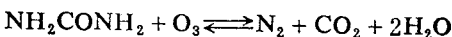
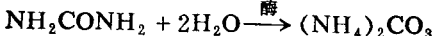
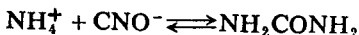
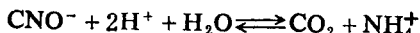
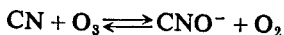


硫氰化物离子可与臭氧发生如下反应:

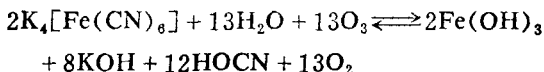


对于受硫氰化物离子污染的废水进行处理时, 这两个反应方程式具有实用意义, 尽管氰离子可继续被破坏, 生成二氧化碳和氮。

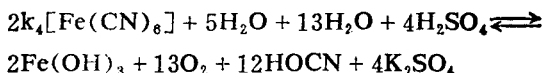
一般氰化物的臭氧氧化反应按下式进行:



复杂氰化物的臭氧氧化反应可用下式表示:



加硫酸后的反应式为:



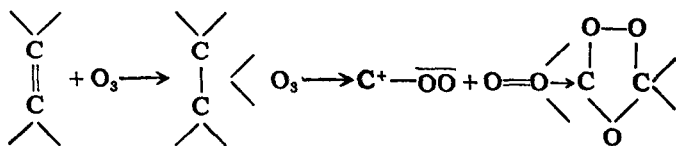
氨被臭氧氧化时可生成硝酸铵 NH_4NO_3 。

过氧化氢作为还原剂在酸性溶液中与臭氧反应的同时也起着臭氧分解的催化剂的作用。氯与臭氧反应时生成高氧化物 ClO_2 及 Cl_2O_7 ，并对臭氧的分解过程起着催化作用。

有机物的臭氧氧化反应

在非水溶液中臭氧和有机物的反应机理及反应动力学的研究已达到相当高的水平。

根据目前观点，臭氧与具有 $>C=C<$ 键的有机物按下式进行反应:



分子臭氧化物

双极性离子

臭氧化物

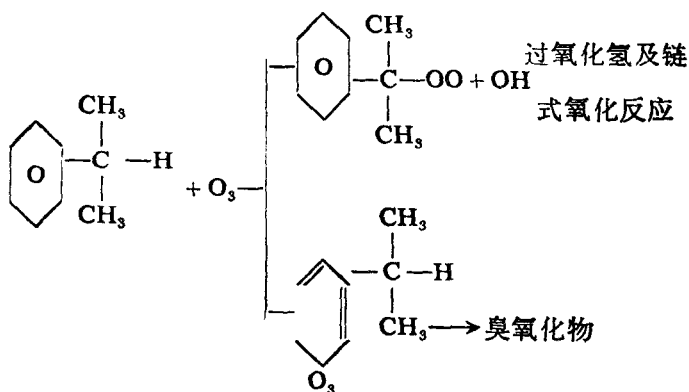
不稳定的分子臭氧化物很快地分解成双极性离子和羰基化合物，它们之间也很快地相互作用，生成臭氧化物。反应的最终产物可能是单体的，聚合的和交错的臭氧化物的混合物。臭氧化物分解成醛和酸。有时替代臭氧化物生成二聚合体过氧化物和酮。

在非水溶液中臭氧和烯的反应速度比在气相介质中要高一个数量级。这一反应速度与双键在分子中的位置，键中取

代基的带电性（负电减缓反应速度），分子的同分异构化性能（反式异构体的反应速度较低），化合价键的变形程度（受力键化合物的反应速度高些），大分子的形式及溶剂的性能有关。由于带有 $C=N$ $C=O$ 键的化合物中系统的负电荷增大以及从双键过渡到三键，其反应速度降低。

臭氧与芳香族化合物的反应比与烯烃化合物的反应要慢得多。在系列苯 < 萘 < 菲 < 蒽 = 萘 < 蒽之中，其反应速度常数逐渐增大。为了避免生成有爆炸危险的臭氧化物，芳香族化合物与臭氧的反应应在添加甲醇的溶液中进行。这时替代臭氧化物生成烃氧基过氧化物。

被取代的烷基芳香族化合物与臭氧反应或者生成保存有整体臭氧分子的臭氧化物，或者当烷基取代物质袭击基的结构时主要生成过氧化氢，酮，乙醇和酸：



当臭氧与饱和烃互相反应时生成过氧化基化合物，然后变成过氧化物，乙醇，酮。臭氧与聚合物溶液反应时的产物中常发现有含酸的官能团（酸、酮、过氧化物等）。当臭氧与聚苯乙烯粉反应时生成羰基的，过氧化的，羧基的官能团。

非饱和聚合物（橡胶、橡皮）与臭氧反应时受其破坏。这时经 IR —光谱法分析确定存在着一条臭氧化物及 $>C=O$ 基团的特征带。

臭氧与初始胺反应时生成硝基化合物及铵碱；仲胺经常形成稳定的硝基团，它们易与臭氧反应变成硝基化合物，叔胺则变成氧化胺。臭氧和胺的反应速度在大多数情况下是很高的，并由胺的构造及取代物等的性能决定。

臭氧与亚硫化物反应时生成亚砷（第一、快速氧化阶段），然后再生成砷（第二、慢速阶段）。其反应速度和臭氧与胺作用一样与取代物的性能有关。

四乙硅与臭氧反应时的产物中有醋酸，乙醛，过氧化氢，氧化物，三乙硅的过氧化物以及过氧化氢。

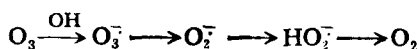
对于水处理工艺学来说，在水溶液中物质直接被臭氧氧化的机理和动力学具有非常重要的意义。但是在这些方面的研究还很少。例如，已经证实，臭氧与酚的反应进行得非常迅速。在试验条件下，相应一分子的酚要耗用 2—4 分子的臭氧。臭氧与邻甲苯酚，间甲苯酚，酚，醌，苯二酚，苯邻二酚，苯间二酚反应时的速度常数为 0.8 ± 0.3 — 1.2 ± 0.3 ($1 \times 10^{-3} \text{g/mol} \cdot \text{s}$)。上述反应的产物为蚁酸及乙醛酸。

根据已知的有机物和臭氧反应时的反应速度常数，可写出下列在混合物中的化合物的氧化顺序：链烯烃 $>$ 胺 $>$ 酚 $>$ 多环芳香烃 $>$ 醇 $>$ 醛 $>$ 链烷烃。形成这种排列顺序的根据是，仅仅对于醇和链烯烃确定了在水中和在四氯化碳中 (CCl_4) 的反应速度常数，并得到了其近似数值。对于其它各种化合物则采用了非溶液中的反应速度常数。

当采用臭氧化氧气在水中氧化丁酮时，反应的主要产物

中有丁二酮和醋酸。这与在四氯化碳 (CCl_4) 中氧化丁酮时的区别在于：在水介质中的氧化过程中不产生大量的过氧化物。

臭氧在水溶液中的氧化作用取决于其分解条件和分解机理。在这一过程中存在着众所周知的 OH^- 催化作用。当研究臭氧在碱性水溶液中的分解机理时证实存在着臭氧化物离子团 O_3^- ，它是在臭氧与羟基离子反应时生成的。随着 O_3^- 的分解，在溶液中积聚了超氧化离子团 O_2^- ，其分解产物为过氧化氢：



看来，上述分解机理仍存在于室温下的弱碱性介质中，但是它的单元反应的进行速度是有所不同的。

三 臭氧在饮用水和工业 给水中的应用

臭氧的杀菌作用

臭氧杀菌的机理在于它能够影响到生物细胞中物质的交换，这时，活性硫化物团转变为活性弱的二硫化物形式的过程的平衡遭到破坏。臭氧消毒的平均剂量为 1mg/l （范围为 $0.5\text{—}2\text{mg/l}$ ）。臭氧对于滤过性病毒及其它致病菌的灭活非常有效。将含有 10000 个肠伤寒菌或者痢疾菌的河水消毒达到国家标准所需臭氧的投加量为 $4\text{—}5\text{mg/l}$ ，臭氧剂量达到 2mg/l 时即可保证将饰贝科软体动物幼虫（达 98%）及水生生物如剑水蚤，寡毛环节动物，水蚤，轮虫等杀死。

臭氧的脱色作用

地表水的水处理流程中，其必要的单元处理过程除水的消毒之外，就是水的脱色。臭氧化法水的脱色处理过程与混凝法水的脱色处理过程的区别在于它不需要向水中投加其它化学药剂。臭氧的强氧化能力可使水得到深度脱色处理。

大部分天然地表水所以出现色度是因为水中存在着带色的腐殖酸。当土壤和泥炭受到水冲刷时，腐殖酸便进入水中。这些物质都是高分子、多官能含氮的环状结构化合物，

由于存在着羧基团及酚状羟基而使其具有酸性。腐殖酸的成分中可分为腐殖质和白腐酸（脱甲白腐酸和白腐酸）。臭氧对这些酸的氧化强度与水的温度及水的离子成分的关系不大。同时，溶液的 pH 值及其馏分对过程的影响则很大。水的腐殖质成分中白腐酸含量的增大可急剧地减弱水的脱色过程。

在水的脱色过程中，随着溶液中腐殖质和白腐酸浓度的降低，臭氧的耗量增大。这不仅是因为动力学因素的作用，而且是因为在臭氧化过程中，水中逐渐积聚着对于氧化作用稳定性较高的物质。低温下的臭氧化反应在接近于动力学范围内进行，基本上是由化学反应的速度决定，而在高温下则处于扩散作用范围，并与反应区域内臭氧的存在有关。在水处理的实践中，臭氧化反应看来处于动力学和扩散作用范围之间的过渡区内。

臭氧对于土壤和泥炭生成的腐殖酸溶液的脱色作用（约 70%）与氧化破坏作用无关，因为在这种情况下，碳转化为碳酸气不超过其 30%。臭氧化反应开始时，其羟基和侧链被氧化成羰基化合物、碳酸气和挥发酸。这时，所观察到的脱色过程大致可解释为酚的羟基被氧化成相应的醌。进一步的臭氧化反应使其分子在与芳香核的连结桥处断裂并生成起较弱染色作用的白腐酸。在大剂量地投加臭氧情况下，通过生成草酸的过程而发生芳香环的破坏。

对天然水的臭氧化法处理及对土壤的腐殖质的提取表明，腐殖酸在水中以起较弱染色作用的白腐酸和过白腐酸的形式剩留下来。为保证达到相应于 ГОСТ（国家标准）中水的剩余色度要求而推荐的臭氧投加剂量为 3—20 mg/l，这与水中腐殖质的馏分和所要求达到的氧化深度有关。增加臭氧