



环境工程新技术丛书

HUANJING GONGCHENG XINJISHU CONGSHU

环境工程中的 高级氧化技术

孙德智 主编 于秀娟 冯玉杰 副主编



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

94

环境工程新技术丛书

环境工程中的高级氧化技术

孙德智 主编

于秀娟 冯玉杰 副主编

参加编写人员(以姓氏汉语拼音为序)

刘慧玲 孙晓君 汪群慧 王鹏 尤宏

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境工程中的高级氧化技术 / 孙德智主编. —北京: 化学工业出版社, 2002. 4

(环境工程新技术丛书)

ISBN 7-5025-3733-3

I. 环… II. 孙… III. 废水处理-氧化-技术 IV. X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 014453 号

环境工程新技术丛书
环境工程中的高级氧化技术

孙德智 主编

于秀娟 冯玉杰 副主编

责任编辑: 路金辉 徐 蔓

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12¼ 字数 326 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3733-3/X·158

定 价: 28.00 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

序

随着我国社会经济的高速发展，城乡面貌发生了深刻的变化。人们对改善环境污染状况、提高生活质量、建设生态城市的要求与呼声与日俱增。我国的环境污染经过长期治理，虽然部分地区已经有所改善，但总体上还是比较严重的。在有些地区要寻找一个合格的饮用水源也不容易。工业“三废”的治理依然存在很多技术、工艺及经济可行性方面的难点。针对这种状况，近几年来，国家和地方政府加大了环境项目的投资力度，同时允许社会力量参与投资和建设，用市场经济的方式运作，形成了多元投资的格局。投资的多元化，排污收费的市场化，大大推动了环境项目的建设。缺少投资、缺少运行费用的状况得到了很大的改善。

环境问题很复杂，涉及众多学科，需要很多技术。它的科学研究和开发已远远超出了传统的学科范畴和科研单位范围。多学科交叉，多单位合作已经成为环境工程学科发展的重要方向。社会对环境的需求为环保事业的发展提供了动力，使环境工程成为目前发展最快的学科之一，近几年来取得了不少新的成果。化学工业出版社为了大力宣传环保知识，推动环保的科技进步，及时组织了一套环境工程新技术丛书。这套书能在一定程度上反映国内外环境技术的进展状况，供有关人员参考。应该说化工出版社是一个很有活力的出版社，及时出版了不少有参考价值的新书，深受读者的欢迎，是一座沟通作者与读者的很好的桥梁。在科学技术日新月异，人类进入数字化、信息化的时代，我们希望这座桥梁更为宽广通畅，共同为推动我国环保技术的发展做出贡献。

顾国维

2002年3月

前 言

进入新的世纪，中国的环境问题仍然十分突出，已严重地制约我国的经济发展和人民生活水平的提高。其中有毒有机物对环境污染非常严重，这类污染物具有排放量大、污染面广和难以生物降解的特点。对它们的污染控制一直是环保工作者努力探索的课题，尽管已研究和开发了一系列工艺来处理这些有毒有机污染物，但从总体上说这些处理工艺还不十分令人满意，不能有效地将这些有毒有机污染物彻底地无害化。

高级氧化工艺（Advanced Oxidation Processes，简称 AOPs）是 20 世纪 80 年代开始形成的处理有毒污染物技术，它的特点是通过反应产生羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ），该自由基具有极强的氧化性，通过自由基反应能够将有机污染物有效地分解，甚至彻底地转化为无害无机物，如二氧化碳和水等。由于高级氧化工艺具有氧化性强、操作条件易于控制的优点，因此引起世界各国的重视，并相继开展了该方向的研究与开发工作。

概括地说，能够产生羟基自由基的工艺都可以归入高级氧化工艺范畴，如臭氧（ O_3 ）氧化工艺、过氧化氢（ H_2O_2 ）氧化工艺、二氧化氯（ ClO_2 ）氧化工艺、紫外（UV）辐照工艺、超声氧化工艺、微波工艺等。但是，单独使用这些氧化工艺来分解难降解有机污染物的效果往往不够理想。更有效的方法是将这些单独工艺组合起来联合使用，以产生高浓度羟基自由基来加速有机污染物的分解反应，如 UV/ O_3 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、UV/ H_2O_2 、超声/ O_3 、超声/电化学、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 、 O_3 /生物活性炭等联合技术，这些技术具有各自的特点和优缺点，在使用中需根据具体情况来加以选择。

本书是作者在多年从事高级氧化工艺的研究和教学的基础上编写的。全书共分九章，包括化学氧化、化学催化、湿式氧化、超临

界和亚临界氧化、电催化氧化、光催化氧化、超声氧化、微波技术和高级氧化联合技术。第一章由于秀娟、王鹏编写，由于秀娟负责统稿；第二章和第七章由孙德智编写；第三章和第五章由冯玉杰编写；第四章由汪群慧、孙晓君编写；第六章由尤宏、刘慧玲、孙晓君、孙德智编写，由尤宏负责统稿；第八章由王鹏编写；第九章由王鹏、于秀娟、孙德智编写，由于秀娟负责统稿。全书由孙德智主编。此外，郑桐、段晓东、刘长安参加了部分章节的编写。本书力求在内容上有一定的系统性和实用性，希望能对读者有一定的参考价值。

由于高级氧化工艺的发展历史仅有 20 年左右，还有许多问题需要进一步探索和解决，如反应动力学、反应机理和工程化等，加之作者们的学术水平和研究经历有限，同时又受编写时间的限制，书中难免存在错误和缺欠，敬请专家和读者予以批评和斧正。

作者

2002 年 2 月

目 录

第一章 化学氧化	1
第一节 臭氧氧化	1
一、臭氧的物理化学性质	3
二、臭氧的制备	8
三、臭氧在环境工程领域的应用	9
第二节 二氧化氯氧化	17
一、二氧化氯的物理化学性质	18
二、二氧化氯的生产制备	21
三、二氧化氯在环境工程领域的应用	23
第三节 过氧化氢氧化	28
一、过氧化氢的主要物理化学性质	29
二、过氧化氢的制备	31
三、过氧化氢在环境工程中的应用	33
第四节 高锰酸钾氧化	37
一、高锰酸钾的主要物理化学性质	37
二、高锰酸钾的制备	38
三、高锰酸钾在环境工程领域的应用	39
第五节 高铁酸钾氧化	46
一、高铁酸钾的物理化学性质	48
二、高铁酸钾的制备	49
三、高铁酸钾在水处理中的应用	52
参考文献	58
第二章 化学催化转化	60
第一节 催化剂与催化作用	60
第二节 催化剂的组成与性能表征	64
一、催化剂的组成	64
二、催化剂性能表征	66

第三节	催化转化技术在环境工程中的应用	71
一、	化学催化转化减少污染物的排放	72
二、	化学催化转化处理有害废物	74
	参考文献	84
第三章	湿式氧化技术	85
第一节	湿式氧化技术概述	85
一、	湿式氧化技术及特点	85
二、	湿式氧化技术的发展	87
三、	WAO 技术的发展	90
第二节	湿式氧化技术的机理及动力学研究	92
一、	湿式氧化技术机理	92
二、	湿式氧化动力学	93
第三节	影响湿式氧化处理效果的主要因素	94
一、	氧化度	94
二、	废水的反应热和所需的空气量	94
三、	废水中有机物的结构	95
四、	温度	96
五、	压力	96
六、	废水的 pH 值	97
七、	停留时间	98
八、	搅拌强度	98
九、	反应产物	99
十、	反应尾气	99
第四节	湿式氧化工艺和设备	99
一、	Zimpo 工艺	99
二、	Wetox 工艺	100
三、	Vertech 工艺	102
四、	Kenox 工艺	103
五、	Oxyjet 工艺	104
六、	湿式氧化的主要设备	105
第五节	湿式氧化的应用	106
一、	处理活性污泥	106
二、	处理酒精蒸发废水	107

三、处理造纸废水	108
四、氰化物、氰酸盐和腈废水的湿式氧化	110
五、活性炭的再生	111
六、煤氧化脱硫	112
七、应用 WAO 产能	113
八、农药等工业废水的湿式氧化	113
第六节 湿式催化氧化技术	116
一、均相催化湿式氧化	117
二、非均相湿式催化氧化及催化剂	120
三、非均相湿式催化氧化机理	124
四、非均相催化剂的制备	125
五、CWAO 处理实际废水中的应用	127
六、催化剂的失活问题	128
参考文献	129
第四章 超临界水氧化技术	133
第一节 超临界流体	133
一、超临界流体的特性	134
二、超临界流体的选择	135
第二节 超(亚)临界水的特性及其化学反应	137
一、超(亚)临界水的特性	137
二、超(亚)临界水中的化学反应	141
第三节 超临界水氧化反应动力学	144
一、超临界水氧化反应动力学	144
二、催化超临界水氧化反应动力学	151
第四节 超临界水氧化的工艺流程及反应器	153
一、超临界水氧化的工艺流程	153
二、超临界水氧化反应器	154
第五节 超(亚)临界水氧化技术的应用	157
一、应用研究	158
二、评价与展望	164
参考文献	167
第五章 电化学处理技术	169
第一节 电化学处理技术用材料及设备	169

一、电极	169
二、支持电解质	171
三、电催化电极的组成及结构	172
四、膜材料	175
五、电化学废水处理反应器	180
第二节 有机污染物的电化学去除	186
一、基本概念及公式	186
二、电化学去除有机污染物的特点	189
三、电化学去除有机污染物的原理	190
四、电化学去除有机污染物的应用	198
第三节 电化学消毒	204
一、电化学消毒简介	204
二、微生物的电化学吸附及直接电化学去除	205
三、接电化学消毒	206
参考文献	209
第六章 光催化氧化	211
第一节 半导体光催化剂	211
一、半导体光催化发展概况	211
二、半导体光催化原理	212
三、半导体光催化剂的种类	220
第二节 半导体光催化剂的制备与改性	223
一、半导体光催化剂的制备方法	223
二、半导体光催化剂的改性	233
第三节 光催化反应器	245
一、光催化反应器的类型	246
二、固定床光催化反应器	248
三、管式光催化反应器	252
四、光学纤维式光催化反应器	256
五、流化床光催化反应器	258
第四节 光电催化反应	265
一、光电催化氧化及其发展	265
二、光电催化氧化的原理	270
三、光电催化反应装置	271

第五节	光催化反应的应用	273
一、	光催化氧化降解水中污染物	273
二、	光催化氧化法处理气相污染物	280
	参考文献	289
第七章	超声技术	295
第一节	超声与空化作用	295
第二节	超声法去除水中难降解有机污染物	297
第三节	超声降解的影响因素	299
一、	超声波频率的影响	300
二、	超声功率强度的影响	301
三、	温度的影响	302
四、	空化气体的影响	302
五、	溶液的性质影响	303
六、	超声波反应器结构的影响	305
第四节	超声技术在环保中的其他应用	305
第五节	超声技术存在的问题及联合技术	306
一、	存在的问题分析	306
二、	超声技术与其他技术联合应用	306
	参考文献	309
第八章	微波技术	310
第一节	微波的性质	310
一、	微波	310
二、	微波的特殊性质	311
三、	微波与材料的相互作用	311
四、	微波加热的原理	314
第二节	微波化学	315
一、	微波化学机理简介	316
二、	影响微波反应速率的因素和反应条件优化	317
第三节	微波化学与环境工程	321
一、	微波加热去除挥发性有机物与土壤净化	322
二、	微波加速油水分离与污油回收	323
三、	微波促进 SO ₂ 和 NO _x 还原与酸气污染物治理	325
四、	微波诱导催化氧化与有机污染物去除	326

五、微波诱导催化还原与光合作用模拟	328
参考文献	328
第九章 高级氧化技术的联合应用	330
第一节 Fenton 技术	331
一、Fenton 试剂	331
二、类 Fenton 试剂	334
第二节 臭氧/生物活性炭技术	337
一、臭氧-生物活性炭工艺的发展概况	338
二、臭氧-生物活性炭工艺净水原理	341
三、影响臭氧-生物活性炭工艺净水效果的因素	343
四、臭氧-生物活性炭联合技术的应用	344
五、臭氧-生物活性炭技术的评价	353
第三节 O_3/H_2O_2 氧化技术	355
一、 O_3/H_2O_2 氧化工艺机理	355
二、 O_3/H_2O_2 氧化工艺的应用研究	356
三、 O_3/H_2O_2 氧化工艺的影响因素	357
第四节 UV/O_3 氧化技术	358
一、UV/ O_3 氧化机理	358
二、UV/ O_3 氧化工艺的应用研究	359
三、影响 UV/ O_3 氧化性能的因素	362
四、UV/ O_3 氧化技术存在的问题及改进	363
第五节 UV/H_2O_2 氧化工艺	366
一、UV/ H_2O_2 反应机理	366
二、UV/ H_2O_2 联合工艺的应用	367
三、UV/ H_2O_2 工艺的优缺点	371
参考文献	372

第一章 化学氧化

随着科技的发展，人工合成的化学品数量不断增加，许多处理和未处理的生产和生活废物进入环境，其中很多物质难于被自然界的生物反应和各种化学反应降解，造成环境污染、生态破坏。为了减少环境污染或恢复生态平衡，开发了多种环境污染治理技术。化学氧化法是处理各种形态污染物的有效方法，通过化学氧化，可以将液态或气态的无机物和有机物转化成微毒、无毒的物质，或将其转化成易于分离的形态。与生物氧化法相比，化学氧化法的运行费用较高，但通过选择氧化剂，控制接触时间和氧化剂投加量等条件，化学氧化法几乎可以处理所有的污染物，因此常常用于生物难降解的污染物的去除。化学氧化剂的强氧化性对微生物、细菌、病毒具有灭活作用，因此它们往往也是良好的消毒剂。

氧化还原电位可以定性反应氧化剂的氧化能力，许多物质的标准电极电位值在有关手册或化学书中可以查到。但在实际应用中，反应条件往往与标准状况不一致，需要考虑实际的物质浓度、温度、pH值等参数，即用能斯特方程计算出氧化还原电位，并用其从热力学角度判断氧化还原反应发生的可行性。

在环境工程领域常用的化学氧化剂包括臭氧、二氧化氯、过氧化氢、高锰酸钾、高铁酸钾等。化学氧化剂已在水及废水、环境消毒方面得到应用，从经济上考虑，在水处理领域化学氧化法主要用于饮用水处理、特种工业用水处理、难生物降解有机废水处理以及以回用为目的的废水深度处理等，在有机废气治理中也得到一定应用。

第一节 臭氧氧化

臭氧技术是既古老又崭新的技术，1840年臭氧被德国化学家

发现，1856 年就被用于手术室消毒，1860 年用于城市供水的净化，1886 年用臭氧对污水进行消毒，1903 年开始在欧洲的一些自来水厂用臭氧代替氯处理自来水，但规模有限、发展很慢。此后，法国、德国、前苏联、美国等国家相继建成了臭氧消毒的自来水厂，至 1936 年，这类水厂的数量已接近 140 座，其中约有 100 座水厂建在法国。虽然臭氧首先作为一种消毒剂出现在水处理领域，但人们很快发现了臭氧控制臭、味、去除色度、氧化铁和锰的能力。第一次世界大战期间，由于氯气价格低廉、生产和使用方便，因此开始大量用于饮用水的消毒，使臭氧的应用受到了限制。第二次世界大战后，臭氧发生器的研制取得了很大进展，规模和效率也有大幅度提高，臭氧的应用除消毒之外又开拓了一些新的领域。20 世纪 60 年代初期人们开始将臭氧应用于处理流程的前段，提出了“预臭氧化”的概念，臭氧氧化铁、锰，去除水中色度的作用得到应用。60 年代中期，人们在臭氧接触池内发现了絮凝现象，臭氧的助絮凝作用被发现，应用这一原理可以达到强化颗粒去除的效果。与此同时，在德国及瑞士开始用臭氧氧化某些微污染物，如酚类化合物、有机农药等。20 世纪 70 年代后期，法国用臭氧控制水中藻类的生长，改善藻类的去除效果。自从 1973 年氯化反应的副产物三卤甲烷（THMs）类物质发现以来，臭氧在水处理中的研究与应用重新引起了人们的兴趣，仅 1990 年的一年间，美国就有 40 座水处理厂安装了臭氧化设备，并且美国的水处理业普遍接受了臭氧化技术，准备大规模应用。欧洲是臭氧化技术的起源地，近年来不仅新建的臭氧化水处理厂不断出现，而且一些臭氧设备老化的工厂开始了设备的更新换代。亚洲、非洲、拉丁美洲及太平洋地区采用臭氧化技术相对较晚，但许多国家也建立了臭氧化水处理厂。1973 年成立了一个国际性组织——国际臭氧协会，它的主要任务有 3 方面：（1）为促进臭氧技术及臭氧化领域的研究，收集与推广相关信息资料；（2）提供工业、教育与研究机构、政府管理机关、保护组织及公共社会之间的联系；（3）为达到上述目的，该组织发行报告、通讯、新闻及书刊等出版物，组织各种讨论会、专题会等。20

世纪 80 年代末、90 年代初，随着高效臭氧发生技术——高频高压电晕法的实际应用，臭氧技术应用及产业规模迅速发展，除了上面提到的作用外目前还广泛应用于多个领域，例如臭氧能通过氧化反应有效去除有毒气体如芥子气、氨、硫化氢、甲硫醇等，由于其对细菌、微生物强烈的杀灭作用，用臭氧水处理鱼肉类及其他食品可以达到防腐、消除异味、保鲜的功效，产生的大量负离子氧，在空气中可有效抑制果蔬的呼吸作用，延缓其代谢过程，杀灭引起果蔬腐烂的病原菌，分解果蔬贮藏过程中产生的具有催熟作用的代谢废物如乙烯、醇类、醛类、芳香类等物质，有研究表明，臭氧可使食品、饮料和果蔬的贮藏期延长 3~10 倍。日常生活领域也成为世界各国最关注的臭氧技术应用领域，发展极为迅速。西方市场上前两年开始涌现出大量臭氧型家电如臭氧冰箱，可使食品在冰箱内的保质期延长 1~2 倍，杜绝食品串味或腐化；臭氧型洗衣机可以洗净除动、植物脂肪以外的一切有机污垢，使洗净度提高 10%，且洗净后不用漂洗；臭氧型空调不仅可以带来清凉世界，还可以同时消除室内异味、病菌，给人们洁净清新的空气；此外还有臭氧型电风扇、抽油烟机等各种小家电不断得到开发。不同使用场合对臭氧的技术条件如臭氧发生设备的技术、指标等要求不尽相同，人们必须寻找如何经济、有效地利用臭氧服务于各种目的的方式、方法。

一、臭氧的物理化学性质

(一) 臭氧的性质

臭氧是氧的同素异形体，其分子式是 O_3 ，分子量 47.998，又称富氧。人类发现臭氧已经有 100 年的历史。在距离地球表面 15~25km 的高空，在太阳的高能紫外线辐射下形成了包围在地球外围空间的臭氧层。

在常温常压下，较低浓度的臭氧是无色气体，当浓度达到 15% 时，臭氧是淡紫色的具有鱼腥味的的气体，密度 $2.144\text{kg}/\text{m}^3$ ，约为氧的 1.6 倍。臭氧的主要物理性质如表 1-1 所示。

1. 溶解度 臭氧在水中的溶解度比纯氧高 10 倍，比空气高 25 倍，温度、气压、气体中的纯臭氧浓度以及水中污染物质的性质和

表 1-1 臭氧的主要物理性质

性 质		数 据	性 质		数 据
熔点/℃		-192.7	密 度	气态(0℃,0.1MPa)/(g/L)	2.144
沸点/℃		-111.9		液态(90K)/(g/cm ³)	1.571
临界状态		-12.1		固态(77.4K)/(g/cm ³)	1.728
温度/℃		5.46	介电常数(液态,90.2K)/(F/m)		4.79
压力/MPa		147.1	摩尔生成热/(kJ/mol)		-144
体积/(cm ³ /mol)		0.437			
密度/(g/cm ³)					

含量是影响臭氧在水中溶解度的主要因素。温度对臭氧溶解度的影响见表 1-2。压力对溶解度的影响如图 1-1 所示，常压下，20℃时臭氧在水中的浓度与在气相中的平衡浓度之比为 0.285。臭氧气体穿过气、水间界面向水中传递是一个动态平衡过程，臭氧气体向水中的传递能力主要与气液两相中的传递系数、气水接触面积以及气液间的浓度差有关。

表 1-2 臭氧在水中的溶解度与温度的关系

温度/℃	溶解度/(g/L)
0	1.13
10	0.78
20	0.57
30	0.41
40	0.28
50	0.19
60	0.16

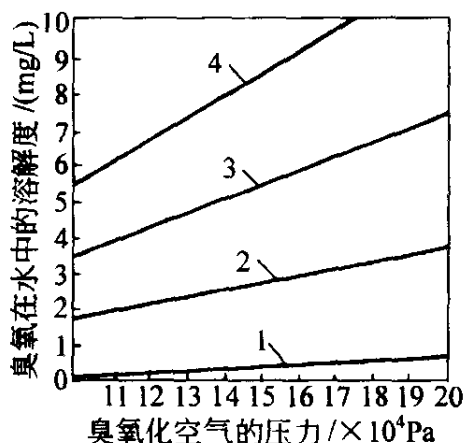


图 1-1 压力对臭氧溶解度的影响
1—1gO₃/m³ 空气；2—5gO₃/m³ 空气；
3—10gO₃/m³ 空气；4—15gO₃/m³ 空气

2. 分解 通常臭氧不稳定，在常压下容易自行分解为氧气并放出热量。



MnO₂、PbO₂、Pt、C 等催化剂的存在或紫外线辐照都会加速臭氧的分解。臭氧在空气中的分解速度与臭氧浓度和温度有关。当

浓度低于 1% 时，其分解速度如图 1-2 所示。由图 1-2 可见，温度和浓度越高，臭氧分解越快。臭氧在空气中的半衰期一般为 20~50min，且随湿度的增高而加快；臭氧在水溶液中的分解速度比在气相中的分解速度快得多，而且强烈受氢氧根的影响，pH 值越大臭氧分解速度越快。臭氧在蒸馏水中的分解速度如图 1-3 所示。臭氧在水中的半衰期约为 35min，随水质与水温的不同而有所变化。臭氧在冰中极为稳定，半衰期为 2000 年。

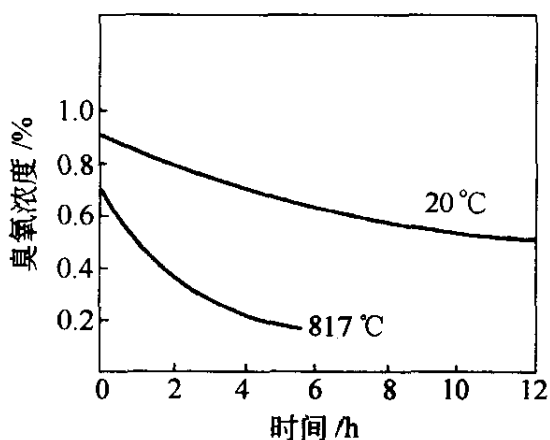


图 1-2 臭氧在空气中的分解速度

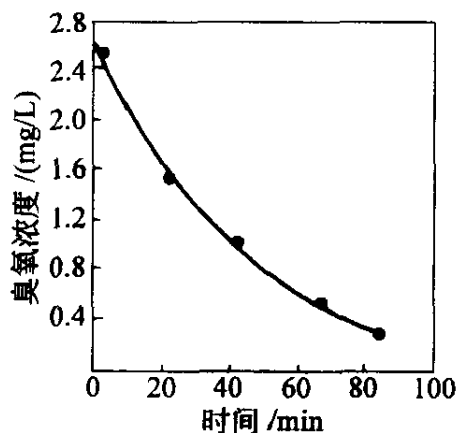


图 1-3 臭氧在蒸馏水中的分解速度

3. 氧化性 臭氧是一种强氧化剂，其氧化还原电位与 pH 值有关，在酸性溶液中， $E^\circ = 2.07V$ ，氧化性仅次于氟，在碱性溶液中， $E^\circ = 1.24V$ ，氧化能力略低于氯 ($E^\circ = 1.36V$)。研究表明，在 pH 值为 5.6~9.8，水温 0~39℃ 范围内，臭氧的氧化效力不受影响。利用臭氧的强氧化性进行城市给水消毒已有近百年的历史，臭氧的杀菌力强、反应速度快，能杀灭氯所不能杀灭的病毒和芽孢，而且出水无异味，但投量不足时也可能产生对人体有害的中间产物。在工业废水处理中，可用臭氧氧化多种有机物和无机物。臭氧之所以表现出强氧化性，是因为分子中的氧原子具有强烈的亲电子或亲质子性，臭氧分解产生的新生态氧原子也具有很高的氧化活性。

除铂、金、铌、氟以外，臭氧几乎可以与元素周期表中的所有元素反应。臭氧可与 K、Na 反应生成氧化物或过氧化物；臭氧可