

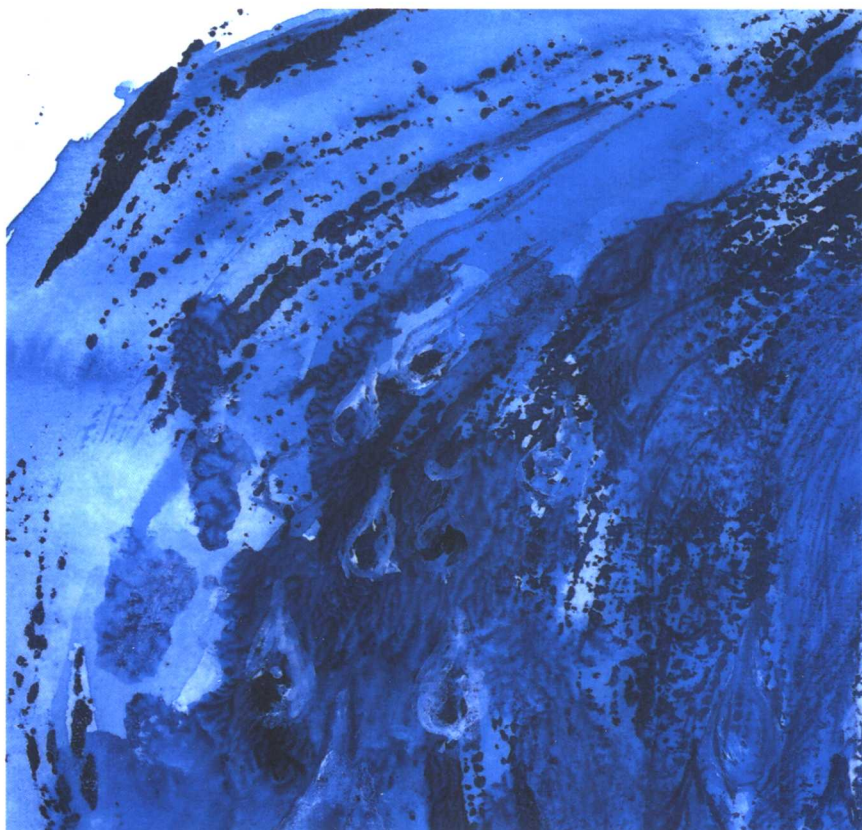
● 国外城市建设译丛

水和废水臭氧氧化

——臭氧及其应用指南

Ozonation of Water and Waste Water

[德] 克里斯蒂安·戈特沙克 尤迪·利比尔 阿德里安·绍珀 著
李风亭 张冰如 张善发 朱志良 译



中国建筑工业出版社

C. Gottschalk, J. A. Libra, A. Sauer

1.2

国外城市建设译丛

水和废水臭氧氧化

——臭氧及其应用指南

[德] 克里斯蒂安·戈特沙克 尤迪·利比尔 阿德里安·绍珀 著

李风亭 张冰如 译
张善发 朱志良

中国建筑工业出版社

著作权登记图字：01-2003-1275 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水和废水臭氧氧化——臭氧及其应用指南/[德] 克里斯蒂安·戈特沙克等著; 李风亭等译.

—北京: 中国建筑工业出版社, 2004

(国外城市建设译丛)

ISBN 7-112-06241-1

I. 水... II. ①戈... ②李... III. ①臭氧-应用-水处理

②臭氧-应用-废水处理 IV. ①TU991.2 ②X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 115606 号

责任编辑 刘爱灵

责任设计 崔兰萍

责任校对 黄 燕

G. Gottschalk, J. A. Libra, A. Saupe

under the title "Gottschalk, Libra, Saupe: Ozonation of Water and Waste Water". Copyright © by WILEY-VCH

Verlag GmbH & Co. KGaA-2002

Ozonation of Water and Waste Water

A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application

Chinese translation copyright © 2004 by China Architecture & Building Press All rights reserved

国外城市建设译丛

水和废水臭氧氧化

——臭氧及其应用指南

[德] 克里斯蒂安·戈特沙克 尤迪·利比尔 阿德里安·绍珀 著

李风亭 张冰如 译

张善发 朱志良

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

新华书店经销

北京嘉泰利德公司制作

北京建筑工业出版社印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 11 $\frac{3}{4}$ 字数: 236 千字

2004 年 5 月第一版 2004 年 5 月第一次印刷

定价: 24.00 元

ISBN 7-112-06241-1

TU·5503 (12255)

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)

本社网址: <http://www.china-abp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

译 者 前 言

2001 年底去德国从事水化学研究，在柏林工作期间有幸看到了刚刚出版的“Ozonation of Water and Waste Water——A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application”，这使我感到很兴奋。20 世纪 90 年代国内曾经有过一本臭氧的译著，但一直没有关于臭氧在水处理方面的专著问世，实在令人遗憾。随着国内经济和环保事业的迅速发展，以及人们对饮用水消毒副产物的担心，人们更加关注水安全问题。欧洲使用臭氧消毒饮用水已经有 100 多年的历史，由于臭氧消毒可以避免三卤甲烷类的致癌物，因此臭氧得到了广泛的应用。2000 年欧盟已经全面禁止食品加工用水使用氯气消毒。另一方面随着臭氧制备技术的不断进步，臭氧的生产成本也逐渐降低，这两方面的因素必将促进国内臭氧应用范围迅速扩大。因此本书对于广大水处理工作者和环境工程师具有很高的参考价值。我们能有机会翻译这一专著，首先应感谢柏林工业大学 J.A.Libra 教授及德国 Wiley 出版公司 Claudia Rutz 女士，同意并支持我们的工作。

译者于

同济大学环境科学与工程学院

2003 年 9 月

序 言

水体中化合物的臭氧氧化是一个复杂的过程，其机理非常复杂，且影响因素众多，但是开发经济合理的饮用水和废水处理方法是完全可行的。为了充分利用这种潜力，有必要了解影响氧化过程的因素，以及各种因素的重要性和作用范围。

由于臭氧氧化与系统密切相关，在多数工业应用前，要首先进行实验室实验。因此臭氧氧化处理系统的设计人员、制造人员、研究人员，以及可能的工业生产运行人员，不仅要知道臭氧氧化的机理，而且要知道如何进行实验，以便可以对于实验结果进行解释、推演和应用。

现有的多数书籍只是集中论述饮用水或者废水的处理，而很少同时考虑两者或解释两者的本质区别。只有极个别的书涉及到如何进行臭氧氧化实验。

这本指南填补了这一空白。它包含了很多研究人员、教师和臭氧系统开发人员在实验设计、制作、解释和应用方面中积累的经验；它来源于饮用水和废水的长期实验室研究、文献评述、与主要专家的讨论、令人百思不解的反馈问题和作者深思熟虑的经验；它可以为读者在避免常见错误和免除不必要的工作方面提供实际帮助。

本书不仅适用于当前在工业界和研究领域中应用臭氧氧化技术，并希望优化其系统的专业人员，也适应于刚刚开始从事臭氧氧化工作的学生。目前虽然关于臭氧氧化的文献有很多，但是一方面由于其专业程度太深，对初学者的实际应用价值非常有限，另一方面由于其范围太广、内容分散也不适于高级研究人员。

这本实用指南用简练的文字、表格和图片评述了当前大家关注的理论问题和有关结论，并附有重要的辅助性参考文献。它不仅包含了初学者入门所需的足够知识，并且可以很快将更详细的内容介绍给高级读者。

本书结构

本书包含两部分：A 部分是臭氧氧化概述，B 部分是臭氧的应用。A 部分旨在提供臭氧氧化的一般背景，简要地回顾了臭氧的毒理、反应机理和臭氧氧化的工业应用，这为其实验研究和应用奠定了基础。B 部分旨在提供一些如何进行实验和应用的信息。这部分首先讨论了如何进行实验设计、所需设备、分析方法和数据评估，然后探讨了进行上述工作所需的理论基础。其目的在于涵盖臭氧氧化的基本知识，以便为实际应用打下坚实的基础；这部分还包含了大量参考文献，以便读者可以更深入地研究臭氧氧化特性。B 部分最后讨论了臭氧氧化与其他处理过程的组合问题。

引言

在第三个千禧年来临之际，特别是当人们遇到诸如如何生产臭氧、臭氧与水有什么关系这类令人疑惑不解的问题时，在柏林编写一本关于臭氧在水处理中应用的书让作者感到十分欣慰，因为大约 150 年前，西门子（Siemens）就是在这个城市发明了第一台臭氧发生器。本书的目的就是澄清臭氧生产和在水处理应用中的疑问。

臭氧可以气态或溶于水的形式存在。现在有大量文献涉及到气态臭氧。例如，在大气层中对人类有益的臭氧层正在减少，导致更多有害紫外线辐射由太阳到达地球。同时，媒体提醒我们，晴天时空气中浓度过高的臭氧对人体和环境都是不利的。如果不清楚不同场合中臭氧的影响，就很容易混淆臭氧是有害还是有益的。一般认为直接暴露于臭氧中对人体是有害的。

再来看臭氧与水的关系。最近一项报道表明，按照通常的理解，纯水只包含 98.1% 的水（Malt, 1994）。虽然水污染还没有引起水源成分发生这样巨大的变化，我们已经使得很多对人体健康和自然环境有不利影响的物质进入天然水循环体系。因此我们必须通过额外的水处理工艺生产饮用水，以满足日常需要。同时为了防止更大的污染，我们必须处理废水和修复污染的地下水。在这些领域臭氧就可以发挥作用。由于一般没有有害的终端产物或副产物形成，也没有二次污染产生，所以臭氧能够氧化许多污染物，而不影响环境。很遗憾我们现在无法利用所呼吸空气中的较高浓度臭氧（大于 $240\mu\text{g}/\text{m}^3$ ），不得不消耗大量能源，用空气或纯氧通过臭氧发生器来生产浓度要高百万倍的臭氧（ $240\text{g}/\text{m}^3$ ）。

第一台臭氧发生器出现 150 年后的今天，仍有必要编写一本关于如何进行臭氧氧化实验的书，这说明臭氧氧化是一个复杂的课题。现在有一些非常好的参考书和论文，它们解释了臭氧氧化过程、化学反应的基本原理和一些运行参数的作用。然而，大部分文献不是论述饮用水处理，就是论述污水处理，很少同时涉及两者。根据我们个人的经

验，很多作者认为污水处理和饮用水处理是相互分离的课题，毫无联系。由于臭氧在生产过程中的应用越来越广泛，不同领域的人员需要了解臭氧的信息，并利用已有的大量应用结果。在饮用水、废水和工艺水处理的基础上，我们希望用本书填补两者之间的信息空缺。

以前文献中很少涉及的另一个方面是如何进行臭氧氧化实验。博士研究生和实验室人员通常很少能得到这些信息，因为这些信息既无法进行科学阐述，也不为某些专家专有。也是这些信息的缺乏促使我们编写本书，使它不仅包括了臭氧的毒理学、反应机理、实际使用方法等基本信息（A 部分：臭氧的概述），也包括如何进行实验的信息，以便能够获得可以解释和推演的结论（B 部分：臭氧的应用）。本书还为实验人员提供了改进实验结果的方法和有关解释文献中结论的方法。在 B 部分每一章节的开篇都说明了必备的简要理论基础，随后再阐述实际的应用过程。通过列出的重要参考文献，读者可以得到更深入的信息。关于臭氧与其他处理过程组合使用的讨论，可以进一步说明如何充分利用臭氧的氧化能力。

参考文献

Malt B (1994) Water is not H₂O, Cognitive Psychology, 27/1, Academic Press, San Diego, USA

作者名录

Christiane Gottschalk 环境工程博士，1987 年开始从事臭氧研究，一直在柏林工业大学和 ASTeX 公司从事饮用水和半导体行业中的臭氧研究和开发工作。

地址：ASTeX GmbH, Gustav-Meyer-Allee 25, D-13355 Berlin, Germany.

cgottschalk@astex.com

Martin Jekel 柏林工业大学水质控制教授，自 1976 年以来一直从事臭氧氧化和氧化方面的研究，尤其是臭氧/生物活性炭，废水处理高级氧化过程中臭氧微絮凝机理研究。Martin Jekel 先生拥有化学工程博士学位，自 1988 年以来一直担任教授职务。他特为本书撰写了 A3 部分。

地址：Technische Universität Berlin, Institut Technischen Umweltschutz, Sekr. KF4, Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany.

wrh@itu201.ut.TU-Berlin.DE

Anja Kornmüller 环境工程硕士，首先开始从事两相体系的臭氧氧化研究，以后又从事三相体系研究。担任柏林工业大学德国科学基金会 sfb193 课题“工业废水的生物处理”的负责人。她撰写了 B6.3 部分。

地址：Technische Universität Berlin, Sonderforschungsbereich 193, Sekr. KF 4, Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany.

Anja.Kornmueller@tu-berlin.de

Judy Libra 环境工程博士，在柏林工业大学数年从事环境工程教学和研究过程中，积累了丰富的关于臭氧在水处理中应用的经验。目前在 Cottbus 工业大学担任环境工程客座教授。

地址：Technische Universität Berlin, Sekr. MA 5-7, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany.

Judy.libra@tu-berlin.de

Adrian Saupe 环境工程博士，在柏林工业大学和 Fraunhofer Gesellschaft 研究所工作期间，在废水的臭氧氧化和生物降解领域的研究和开发方面积累了丰富的经验。他现在担任 Fraunhofer 管理公司的商务顾问，为创新型小企业提供技术定位咨询。

地址：Fraunhofer Management GmbH, Markgrafenstrasse 37, D-10117 Berlin, Germany. saup@fhm.fhg.de

目 录

A 臭氧概述.....	1
1 毒理学.....	3
1.1 背景.....	3
1.2 气相臭氧.....	4
1.3 液相臭氧.....	5
1.4 副产物.....	5
参考文献	7
2 反应机理.....	9
2.1 臭氧氧化.....	9
2.1.1 间接反应	10
2.1.2 直接反应	12
2.2 高级氧化过程 (AOP)	13
参考文献	16
3 工业应用.....	18
3.1 绪言	18
3.2 臭氧氧化在饮用水处理中的应用.....	19
3.2.1 消毒	19
3.2.2 无机化合物的氧化	20
3.2.3 有机化合物的氧化	21
3.2.4 颗粒物去除过程	23
3.3 臭氧氧化在废水处理中的应用.....	25
3.3.1 消毒	25
3.3.2 无机化合物的氧化	26
3.3.3 有机化合物的氧化	26
3.3.4 颗粒物去除	29
3.4 臭氧氧化的经济问题.....	30
参考文献	31

B 臭氧的应用	35
1 实验设计	37
1.1 影响臭氧氧化的参数.....	37
1.2 实验设计过程.....	41
1.3 臭氧相关数据.....	45
参考文献.....	47
2 实验装置和分析方法	48
2.1 与臭氧接触的材料.....	49
2.1.1 中试应用和实际应用材料.....	49
2.1.2 实验室实验所用材料.....	50
2.2 臭氧的制备.....	50
2.2.1 放电式臭氧发生器 (EDOGs).....	51
2.2.2 电解式臭氧发生器 (ELOGs).....	54
2.3 臭氧氧化反应器.....	56
2.3.1 直接供气反应器.....	57
2.3.2 间接供气或者不供气反应器.....	60
2.3.3 气体分散器类型.....	61
2.3.4 运行模式.....	62
2.4 臭氧检测.....	64
2.4.1 检测方法.....	64
2.4.2 臭氧测定的实际问题.....	69
2.5 安全问题.....	69
2.5.1 废气中剩余臭氧的去除.....	69
2.5.2 环境空气中臭氧的监测.....	70
2.6 常见的疑问、难题和易犯的错误.....	70
参考文献.....	74
3 传质过程	78
3.1 传质理论.....	78
3.1.1 单相中的传质过程.....	79
3.1.2 两相间的传质过程.....	80
3.1.3 臭氧的平衡浓度.....	80
3.1.4 双膜理论.....	83
3.2 影响传质的参数.....	84

3.2.1	同步化学反应中的传质	85
3.2.2	传质系数的预测	87
3.2.3	(废)水成分对于传质的影响	89
3.3	传质系数的测定	91
3.3.1	无传质增强的非稳定态方法	92
3.3.2	无传质增强的稳定态方法	96
3.3.3	传质增强	97
3.3.4	臭氧传质系数的间接测定	99
	参考文献	101
4	反应动力学	105
4.1	背景	105
4.2	反应级数	107
4.3	反应速率常数	110
4.4	影响反应速率的参数	113
4.4.1	氧化剂的浓度	113
4.4.2	温度	114
4.4.3	pH 值的影响	115
4.4.4	无机碳的影响	115
4.4.5	有机碳对自由基链反应机理的影响	116
	参考文献	118
5	臭氧氧化过程模拟	122
5.1	臭氧氧化过程的化学模型	123
5.2	饮用水氧化过程模型	124
5.2.1	以反应速率方程和实验数据为基础的模型	125
5.2.2	以反应机理为基础的模型	125
5.2.3	以质量平衡为基础的半经验模型	127
5.2.4	经验自由基引发速率	127
5.2.5	终止剂的选择经验	129
5.2.6	饮用水化学模型的总结	130
5.2.7	包括物理过程的模型	130
5.3	废水氧化模拟	131
5.3.1	以反应机理和质量平衡为基础的化学和物理模型	131
5.3.2	经验模型	133
5.3.3	总结	133
5.4	模型的最后评论	133

参考文献	135
6 臭氧在组合工艺中的运用	137
6.1 在半导体工业中的应用	137
6.1.1 原理和目的	139
6.1.2 现有的清洗工艺	140
6.1.3 工艺和/或实验设计	141
6.2 高级氧化过程	142
6.2.1 原理和目的	142
6.2.2 现有高级氧化过程	142
6.2.3 实验设计	144
6.3 三相系统	145
6.3.1 原理和目的	146
6.3.2 现有过程	149
6.3.3 实验设计	153
6.4 臭氧氧化和生物降解	154
6.4.1 原理和目的	155
6.4.2 现有过程	156
6.4.3 实验设计	157
参考文献	163
术语表	170

A 臭氧概述

◇ 1 毒 理 学

◇ 2 反应机理

◇ 3 工业应用

1 毒 理 学

毒理学是研究物质对生物体的负面作用。其中对人类的影响一直都是这一学科的研究主题。生态毒理学领域已发展到研究物质对生态系统的更广泛影响，不仅要研究对于生物个体的影响，而且要研究对生态系统各元素之间的相互作用的影响。在评估臭氧应用的毒理时，上述两方面都是很重要的。受到影响的物种种类取决于某一物质的使用环境，因此在饮用水处理中主要研究人类的毒理学，在废水处理中主要研究水生态毒理学。

本章简要概括了臭氧的毒理学。在给出其应用研究结果之前，我们简要回顾一下毒性的类型（A1.1）。在讨论臭氧的影响时，必须区分下列几点：

- 气相臭氧（A1.2）
- 液相臭氧（A1.3）
- 臭氧氧化形成的副产物（A1.4）

1.1 背 景

急性中毒是指短时间或有限剂量暴露后产生的快速损害，例如，快速反应毒性。化学物质引起的亚慢性反应多数要通过观察几个月的生物化学变化和生长、行为及其他因素的变化后才能确定。慢性中毒对生物的伤害则需要观察更长的时间，几年甚至一生。这种有害影响可能是可逆的，也可能是不可逆的，会引起良性或恶性肿瘤，产生致变或致畸作用，使身体受到损伤，甚至导致死亡（Wentz, 1998）。

在评估对人类健康影响的毒理学研究中，通常用动物或培养的细胞进行实验。实验结果往往不能直接评估人类健康风险，必须由专业人员进行解释。如果可能，最好对处于特定环境中的人类流行病进行研究，因为其结果通常可以直接用于评估人类健康风险（Langlais 等, 1991）。

水生生态毒理学是研究系统的整个过程，评估物质在目前和将来对水生环境产生负面作用的可能性（Klein, 1999）。它包括在实验室对适当的生物进行生态毒理实验，探讨在对比条件下暴露和受影响程度的关系，同时还要研究在复杂生态系统中不同生态条件下物质或污水产生的影响（Chapman, 1995）。