

XIAOJIBENLEI
HUAHEWU

GAOJI YANGHUA YU
SHENGWU HUANYUANCHULI
JISHU YANJIU

硝基苯类化合物 高级氧化与生物还原处理 技术研究

李海翔 林华 陆兰晶 著

中国环境出版社

硝基苯类化合物高级氧化与生物还原 处理技术研究

李海翔 林 华 陆兰晶 著

曾鸿鹄 主审

中国环境出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

硝基苯类化合物高级氧化与生物还原处理技术研究/李海翔, 林华, 陆兰晶著. —北京: 中国环境出版社, 2014.6

ISBN 978-7-5111-1929-2

I. ①硝… II. ①李…②林…③陆… III. ①硝基苯—含氮废水—废水处理 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 137938 号

出版人 王新程
责任编辑 殷玉婷
责任校对 唐丽虹
封面设计 金 磊



出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67187041 (学术著作图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2014 年 6 月第 1 版
印 次 2014 年 6 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 6.25
字 数 108 千字
定 价 39.00 元

【版权所有。未经许可，请勿翻印、转载，违者必究】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

前 言

随着工业化和城镇化的飞速发展,合成纤维、塑料、农药、医药等给人类文明带来了新的生机,但随之而来的是有机物对环境污染的日益加剧,以及给人类健康带来的严重威胁。硝基苯类化合物属于一种化工原料,被广泛地应用于医药、化工、燃料等工业。硝基苯类化合物主要包括硝基苯、氯代硝基苯、硝基苯胺、硝基苯酚等。我国是世界上生产和消费硝基苯及氯代硝基苯的大国之一。2006 年我国氯代硝基苯生产能力占全球总产能的 65%左右,2007 年产量占全球总产量的近 70%。硝基苯类化合物作为一类具有稳定化学性质,有毒有害且在环境中难以降解的污染物,对地表水、地下水甚至饮用水都造成严重污染,从而制约了我国经济的可持续发展。硝基苯和氯代硝基苯属于环境中常见的硝基苯类化合物,我国环境保护部和美国国家环境保护局都明确将硝基苯和氯代硝基苯列为优先控制污染物之一。

本书选用硝基苯和对氯硝基苯作为对象,以高级氧化和生物还原为核心处理技术,开展微波- H_2O_2 氧化硝基苯及氢自养生物还原处理对氯硝基苯的试验研究。本书涉及两方面研究内容:微波- H_2O_2 体系对水中微量硝基苯的去除效果及其降解过程,并考察不同 H_2O_2 投加量和硝基苯初始质量浓度、微波功率、水中普遍存在的腐植酸及杂质等对微波- H_2O_2 体系降解硝基苯的影响;研究氢基质自养微生物还原降解对氯硝基苯的可行性及影响因素,考察氢基质生物膜反应器对于对氯硝基苯的去除机理及效能。通过研究两类不同处理工艺的处理机理及效能,为解决水中硝基苯类化合物处理问题提供技术支持。

本书共分为 7 章。第 1 章主要论述水中硝基苯类化合物的产生及危害、高级氧化技术处理特点及应用、微波催化及生物还原技术处理机理及应用进展。第 2 章论述微波- H_2O_2 体系处理硝基苯的效能,研究了微波功率、 H_2O_2

投加量及投加方式、硝基苯初始浓度等因素对该体系处理效能的影响,分析微波催化 H_2O_2 处理水中微量硝基苯的可行性。第3章论述水中常见物质(腐植酸、重碳酸根和水中的杂质)对微波- H_2O_2 体系氧化降解硝基苯的影响。第4章论述微波- H_2O_2 体系中硝基苯的氧化降解产物及其途径,基于气质联用仪的分析,确认了一些氧化中间体的存在,并推导出微波- H_2O_2 体系中硝基苯的降解途径。第5章论述氢基质自养微生物对于对氯硝基苯生物还原的可行性及影响因素,研究反硝化性能的氢自养微生物是否具有还原对氯硝基苯的能力,并分析氢气压力、初始底物浓度、硝酸盐浓度、硫酸盐浓度和 pH 的影响。第6章论述氢基质生物膜反应器对于对氯硝基苯的去除机理及效能,研究氢基质生物膜反应器中微生物降解对氯硝基苯的还原机理、硝酸盐和硫酸盐影响、氢气可利用定量关系及反应器的处理效能。第7章全面总结微波- H_2O_2 氧化和氢自养生物还原两类处理技术对于硝基苯和对氯硝基苯的处理试验结果,两者都具有较好的处理效果。

本书是作者承担的多项相关科研项目的成果总结,研究工作主要在桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室和同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室完成。参与本书编写工作的有李海翔、林华、陆兰晶和曾鸿鹄,其中前言和第7章由曾鸿鹄执笔,第1章由林华执笔,第2章至第4章由陆兰晶执笔,第5章和第6章由李海翔执笔,全书由李海翔统稿。本书编写工作参考了前人的大量研究成果和资料。另外,作者对支持本书编写工作的桂林理工大学环境科学与工程学院同仁和同济大学夏四清教授表示诚挚的感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在不当之处,竭诚欢迎读者批评指正。

本书的出版得到了国家自然科学基金(项目编号 51268008)、教育部“卓越工程师教育培养计划”和广西危险废物处置产业化人才小高地的资助,谨致以衷心的感谢。

作 者

2014 年 4 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 水体中有机污染物的现状	1
1.2 硝基苯类化合物的产生及危害	3
1.3 高级氧化技术在处理有机废水中的应用	4
1.3.1 高级氧化技术概述	4
1.3.2 羟基自由基与有机物的反应机理	5
1.3.3 高级氧化技术的特点	7
1.3.4 高级氧化技术在水中有有机污染治理中的应用	8
1.4 微波催化机理、应用及进展	13
1.4.1 微波催化机理	13
1.4.2 微波催化在水污染治理中的应用	16
1.4.3 微波催化氧化处理技术的研究进展	19
1.5 生物还原处理技术	20
1.5.1 硝基苯类化合物的生物还原处理	20
1.5.2 氢自养生物还原机理与应用	20
1.6 研究目的和内容	22
1.6.1 研究目的	22
1.6.2 研究内容	22
参考文献	22
第 2 章 微波-H ₂ O ₂ 体系氧化降解水中硝基苯的研究	30
2.1 研究内容	30
2.2 材料与方法	30
2.2.1 试验装置	30

2.2.2 试验方法.....	31
2.3 试验结果.....	32
2.3.1 各种反应体系对硝基苯降解效果的比较.....	32
2.3.2 微波功率对硝基苯降解效率的影响.....	35
2.3.3 H_2O_2 投加量对硝基苯降解效率的影响.....	36
2.3.4 H_2O_2 投加方式对硝基苯降解效率的影响.....	37
2.3.5 初始浓度对硝基苯降解效率的影响.....	38
2.3.6 反应温度对硝基苯降解效率的影响.....	40
2.3.7 pH 对硝基苯降解效率的影响.....	41
2.4 小结	42
参考文献	43
 第 3 章 水中常见物质对微波- H_2O_2 体系氧化降解硝基苯的影响.....	 45
3.1 研究内容.....	45
3.2 试验方法.....	45
3.3 试验结果.....	46
3.3.1 腐植酸对硝基苯降解效率的影响.....	46
3.3.2 重碳酸根离子对硝基苯降解效率的影响.....	52
3.3.3 不同水质背景对微波- H_2O_2 体系降解水中硝基苯的影响.....	53
3.4 小结	54
参考文献	54
 第 4 章 微波- H_2O_2 体系中硝基苯氧化降解的产物及其途径	 56
4.1 研究内容.....	56
4.2 试验方法.....	56
4.3 试验结果.....	57
4.3.1 自由基捕获剂叔丁醇对硝基苯去除效能的影响.....	57
4.3.2 硝基苯的氧化降解产物分析.....	58
4.3.3 微波- H_2O_2 体系对水中硝基苯的氧化降解途径.....	59
4.4 小结	65
参考文献	65

第 5 章 氢基质自养微生物还原降解水中对氯硝基苯的研究	66
5.1 研究内容	66
5.2 试验方法	66
5.2.1 氢自养菌培养与驯化	66
5.2.2 生物还原的可行性试验	67
5.2.3 影响因素研究	67
5.3 试验结果	68
5.3.1 对氯硝基苯的还原可行性	68
5.3.2 对氯硝基苯生物还原的影响因素	70
5.4 小结	75
参考文献	76
第 6 章 氢基质生物膜反应器去除水中对氯硝基苯的研究	77
6.1 研究背景与内容	77
6.2 材料与方法	78
6.2.1 氢基质生物膜反应器	78
6.2.2 试验用水	79
6.2.3 反应器启动与驯化	80
6.2.4 对氯硝基苯还原降解的试验条件	80
6.3 试验结果	81
6.3.1 对氯硝基苯的还原降解	81
6.3.2 对氯硝基苯的生物转化机理	83
6.3.3 硝酸盐和硫酸盐对对氯硝基苯还原的影响	84
6.3.4 生物膜利用氢气通量分析	85
6.4 小结	87
参考文献	87
第 7 章 结论	89

第1章 绪 论

1.1 水体中有机污染物的现状

水是人类及一切生物赖以生存的必不可少的重要物质，是工农业生产、经济发展和环境改善不可替代的极为宝贵的自然资源。我国的淡水资源总量为 28 000 亿 m^3 ，占全球水资源的 6%，仅次于巴西、俄罗斯和加拿大，名列世界第 4 位。但是，我国的人均水资源量只有 2 300 m^3 ，仅为世界平均水平的 1/4，是全球人均水资源最贫乏的国家之一。然而，中国又是世界上用水量最多的国家。据预测，2010 年全国总供水量为 6 200 亿~6 500 亿 m^3 ，相应的总需水量将达 7 300 亿 m^3 ，供需缺口近 1 000 亿 m^3 。全国约有 670 个城市中，一半以上存在不同程度的缺水现象，其中严重缺水的有 110 多个，月缺水量近 1 600 万 t，每年因缺水造成的直接损失达 2 000 亿元^[1]。

我国城市水环境受到不同程度的污染，大部分地区的城市地表供水水源有不断恶化的趋势。全国 75% 的湖泊出现了不同程度的富营养化，尤其以巢湖、滇池、太湖为重。根据环境保护部 2010 年发布的《中国环境状况公报》显示，全国地表水污染依然较重。长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河和辽河等七大水系总体为轻度污染。在 204 条河流 409 个国控断面中，I~III 类、IV~V 类和劣 V 类水质的断面比例分别为 59.9%、23.7% 和 16.4%。长江、珠江总体水质良好，松花江、淮河为轻度污染，黄河、辽河为中度污染，海河为重度污染。湖泊（水库）富营养化问题依然突出，在监测营养状态的 26 个湖泊（水库）中，富营养化状态的占 42.3%，水质型缺水成为我国建设发展的“瓶颈”^[2]。我国城乡供水有 20% 达不到饮用水卫生标准，并在近 10 年间饮用水源地水质呈逐步恶化的趋势^[3]。部分城市的饮用水安全受到威胁，而农村饮用水水质问题也令人担忧，其合格率仅

有 62%，目前尚有 3.6 亿农村人口喝不上合格标准的饮用水^[4]。

随着工业化和城镇化的飞速发展，有机物的种类和产量与日俱增。这些工业有机物如合成纤维、塑料、农药、医药等给人类文明带来了新的生机，但随之而来的是有机物对环境污染的日益加剧，以及给人类健康带来的严重威胁。水中有机物根据其来源可大致分为 3 类：一类为天然有机物，如腐植酸；一类为水处理过程中产生的有机污染物，如消毒副产物三卤甲烷和卤乙酸等；一类是工业废水和生活污水排放带来的有机污染物，如合成类固醇类、烷基酚类和双酚化合物类等。后一类是天然水体中有机污染物的主要来源之一^[5]。据统计，目前已知有机物达 400 多万种，其中人工合成的占 10 万多种，并以每年至少 1 000 种的合成速度增加^[6]。这些有机物在生产使用过程中以各种途径流失到环境中，造成对大气、土壤和水体的污染。地表水中主要的污染物质是有机物。在我国，全国有 2/3 的河流受到有机污染物的污染，86%的城市河段水质污染超标^[7-9]。以松花江哈尔滨江段为例，可检出的有机物达 246 种，其中芳香烃 58 种，多环芳烃 15 种，其中多种是美国国家环境保护局（USEPA）所列优先控制污染物^[10]。

水中存在着种类繁多的人工合成有机物，它们通过废水排放、渗漏及突发事故等途径进入天然水体，对农业灌溉和人民生产生活构成了极大的威胁^[11]。人工合成有机物是工业废水中的毒性和污染危害最严重的一类污染物，目前我国地表水中已检出的有 765 种，其中 117 种为致癌或可疑致癌物质^[12-13]。许多人工合成有机物难生物降解，在自然界中存在时间长，易在生物体内滞留，从而导致致癌、致畸、致突变效应、生态食物链毒理学效应及环境雌性化效应等（表 1-1）^[14-20]。

现有水厂传统净水工艺由混凝、沉淀（澄清）、过滤和加氯消毒组成，其主要功能是去除原水中的悬浮物、胶体性成分和细菌。随着工业化的快速发展，许多水体都遭受到不同程度的污染，特别是有机物的污染问题日益突出。但常规工艺对水中有机物的去除能力非常有限，对水中 DOC 的去除率一般小于 30%，可生物降解有机物（BDOC 与 AOC）的去除率不稳定且波动较大，受水源水质、水温影响大；对持久性难降解有机物的处理效果更为有限，如对硝基苯基本上无去除作用，混凝沉淀对硝基苯的去除率仅在 2%~5%，同时增大混凝剂的投加量对硝基苯的去除无改善作用^[15-17]。

1989 年，原国家环境保护局制定的“中国水体中优先控制污染物黑名单”中，14 类 68 种有毒化学污染物，其中有机物 58 种，占 85.3%。自 2001 年 1 月 1 日起开始执行的地面水质量标准中，对 I、II、III 类水体新增特定有毒有机污染物 40

种的监测标准。在我国新实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中,毒理指标中有机化合物由原来的 5 项增至 54 项。这些国家标准的实施对提高供水水质,保障居民生活生产和饮水安全具有重要意义,同时对水污染治理和给水处理工艺提出了更高的要求。随着水源污染的加剧和水质标准的提高,如何有效治理水中难降解有机物的污染问题,已成为我国水环境工作面临的一个严峻的问题。

表 1-1 难降解的人工合成有机物种类及危害

难降解的人工合成有机物	危害
多环芳烃类 (PAHs)	性质稳定,致癌性强
杂环类化合物	性质稳定,生物富集,具有致突变、致癌作用
有机氰化物	剧毒物质
合成洗涤剂	因发泡影响生物处理效果,对 PAHs 有增溶作用
多氯联苯 (PCBs)	通过食物链进入人体,产生急性中毒和致癌作用
增塑剂	稳定性强,对人体中枢神经具有抑制作用
酚类化合物	急性中毒,易引起神经系统病症
合成染料	色度高,有毒性且致癌
合成农药	对人具有毒性及致癌作用

1.2 硝基苯类化合物的产生及危害

水中微量有机污染物对人体危害大,且难以去除,特别是高稳定性的溶解性有机污染物,如卤代有机物、硝基化合物、多环芳烃等。硝基苯类化合物作为重要的化工原料,被广泛地应用于医药、化工、燃料等工业。此类化合物对人体及微生物的毒性极大,化学性质稳定,苯环容易发生亲电取代,但不易发生氧化反应。

硝基苯作为生产苯胺、对二氨基联苯和多种染料的中间体,是应用广泛的化工基础原料。硝基苯常存在于化工废水中,它们直接或间接地通过供水系统或植物吸附方式进入食物链。已有研究证实,由于硝基苯中硝基($-\text{NO}_2$)的吸电子性,苯环上的电子云密度下降,使氧化酶的亲电子攻击受阻,生物分解速率较慢,容易在生物体内富集。同时,硝基苯对人体也有毒性,可引起高铁血红蛋白血症、缺氧、肝毒性、点状皮下出血和神经中毒^[18]。USEPA 明确将硝基苯列为优先控制

污染物,我国也确定其为 58 种优先控制的有毒化学品之一。2005 年“松花江污染事件”后对水中微量硝基苯的处理受到关注。城市自来水管网的常规处理工艺对硝基苯基本上无去除作用,混凝沉淀对硝基苯的去除率仅在 2%~5%,且增大混凝剂的投加量对硝基苯的去除无改善作用。

氯代硝基苯是一类含氯含硝基芳香族化合物,广泛用作医药、染料和农药生产的中间体,因其难降解、有毒,且具有“三致”效应而备受关注。我国是世界上邻氯硝基苯、对氯硝基苯产量和消费最多的国家之一,2006 年我国氯代硝基苯生产能力占全球总产能的 65%左右,2007 年产量占全球总产能的近 70%^[19]。我国自来水多采用氯消毒,氯代硝基苯也是被检测到的氯化消毒副产物之一^[20]。欧盟早已宣布氯代硝基苯是一种特别有害的化合物且在环境中难以降解,能引起哺乳动物和人的高铁血红蛋白症且具有致癌作用^[21-23]。我国对饮用水中的对氯硝基苯的浓度也有严格的规定,即饮用水水源地中的浓度低于 0.05 mg/L。

1.3 高级氧化技术在处理有机废水中的应用

数十年来,国内外研究机构在有机物去除问题上做了大量的工作,探索了许多去除水中硝基苯类化合物的材料和方法,其中一些已经在推广应用并不断完善。这些技术主要有活性炭吸附、膜过滤、光催化氧化、萃取、电化学法、Fenton 试剂法、超声波氧化法和臭氧氧化等。这些技术用于控制饮用水污染和提高饮用水水质及安全性发挥了较好的作用。但现有技术也存在一定的局限性,如活性炭的再生与更换费用高,膜过滤中的膜污染问题,光催化设备成本较高,臭氧生产成本高及臭氧氧化副产物等问题^[24-26]。高级氧化技术因其可高效、环境友好的去除难降解有机污染物的方法,目前已成为国际上十分关注的前沿研究领域。

1.3.1 高级氧化技术概述

高级氧化技术(advanced oxidation technology)是近 25 年来环境领域新发展的一组技术,主要采用以羟基自由基($\cdot\text{OH}$, hydroxyl free radical)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。1987 年,Glaze 等^[27]将高级氧化过程(advanced oxidation process, AOPs)定义为“能产生足够量 $\cdot\text{OH}$ 净化水质”的过程。现有的可激发产生 $\cdot\text{OH}$ 的技术,如臭氧氧化及

其组合工艺、光催化氧化、Fenton 体系氧化等，这些都属于高级氧化技术。

•OH 在高级氧化过程中起主要的控制作用，几乎无选择性地与废水中的任何有机污染物反应，彻底氧化污染物为 CO_2 、 H_2O 或矿物盐。该技术具有处理效率高、很少有二次污染等特点，故在处理有机废水方面具有较大的发展前景。

1.3.2 羟基自由基与有机物的反应机理

•OH 是一种很强的氧化剂，其标准电极电位为 2.80eV，氧化能力仅次于 F。它是目前水处理中使用的最强的氧化剂，其氧化能力明显高于普通氧化剂，见表 1-2^[28]。

表 1-2 •OH 与常用氧化剂的标准电极电位

氧化剂	还原半反应	标准电极电位 E°/V
F_2	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3.06
•OH	$\text{•OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80
O_3		
酸性	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
碱性	$\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
H_2O_2		
酸性	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
碱性	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.85
ClO_2	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	1.71
MnO_4^-		
酸性	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49
碱性	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.58
Cl_2		
酸性	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49
碱性	$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.90
O_2		
酸性	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
碱性	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40

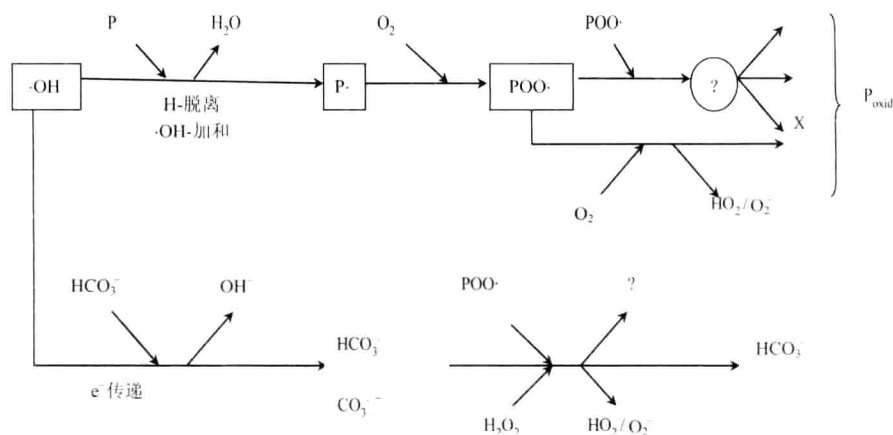
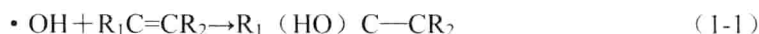


图 1-1 羟基自由基基本反应途径

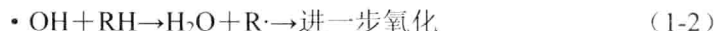
高级氧化技术反应机理的一般特征是有机物与高级氧化技术体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成有机自由基，有机自由基与氧分子碰撞生成过氧化物自由基，这些有机自由基进一步发生分解，或与其他自由基反应生成一系列中间产物或最终被矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机盐。作用机理包括 3 个基本的反应途径，即羟基加成、脱氢反应、羟基的电子转移，如图 1-1 所示。在与有机污染物发生反应中，以哪个反应途径为主，取决于自由基与之反应的物质。

羟基加成反应，即 $\cdot\text{OH}$ 可与自由基、脂肪族、芳香族化合物或含 $\text{C}=\text{C}$ 重键的化合物发生加成反应，形成一种自由基产物。例如， $\cdot\text{OH}$ 与含 $\text{C}=\text{C}$ 重键的化合物的反应：



式中，R 为有机物高能团。

脱氢反应，即 $\cdot\text{OH}$ 打断 $\text{C}-\text{H}$ 键，夺取一个 H 而形成水分子。例如， $\cdot\text{OH}$ 与饱和烃的反应：



$\cdot\text{OH}$ 的电子转移反应，即 $\cdot\text{OH}$ 从易于氧化的无机离子得到一个电子形成 OH^- ：



与普通化学氧化法相比，高级氧化技术的反应速率很快。表 1-3 为主要有机污染物与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数^[28]。

表 1-3 有机污染物与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数

有机物	反应速率常数/ [(mol/L) ⁻¹ · s ⁻¹]	有机物	反应速率常数/ [(mol/L) ⁻¹ · s ⁻¹]
二溴甲烷	$(9.0 \pm 3.0) \times 10^7$	甲氧氯	2.0×10^{10}
二氯甲烷	$(9.9 \pm 0.2) \times 10^7$	六氯环戊二烯	$(8.8 \pm 3.7) \times 10^8$
三氯甲烷	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^7$	林丹	$(5.8 \pm 1.9) \times 10^8$
三溴甲烷	$(1.3 \pm 0.6) \times 10^8$	异狄氏剂	$(2.7 \pm 0.7) \times 10^8$
四氯化碳	$< 2.0 \times 10^6$	氯丹	8.0×10^9
1,1,2-三氯乙烷	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^8$	毒杀芬	8.0×10^8
1,2-二氯丙烷	$(3.8 \pm 1.9) \times 10^8$	莠去津	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^9$
1,2-二溴-3-氯丙烷	$(3.2 \pm 0.4) \times 10^8$	西马津	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^9$
环氧氯丙烷	2.9×10^8	草不绿	7.0×10^9
2-溴乙醇	$(3.5 \pm 2.3) \times 10^8$	虫螨威	7.0×10^9
己二酸乙酯	$(3.0 \pm 0.8) \times 10^9$	五氯苯酚	4.0×10^9
邻苯二甲酸二甲酯	4.0×10^9	毒莠定	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^9$
邻苯二甲酸二乙酯	4.0×10^9	涕灭威	$(8.1 \pm 1.1) \times 10^9$
1,2,4-三氯苯	4.0×10^9	芳草枯	$(7.3 \pm 0.3) \times 10^8$
1,2,3-三氯苯	4.0×10^9	草甘膦	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^8$
<i>p</i> -氯苯	4.0×10^9	杀草快	$(8.0 \pm 1.8) \times 10^9$
<i>m</i> -氯苯	5.5×10^9	2,4-D	5.0×10^9
<i>o</i> -氯苯	4.0×10^9	PCB	$(4.3 \sim 8) \times 10^9$
1,1,1-三氯-2-甲基-2-丙醇	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^8$	2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英	4.0×10^9

1.3.3 高级氧化技术的特点

(1) 强氧化性

$\cdot\text{OH}$ 是最具有活性的氧化剂，其氧化能力明显高于普通氧化剂，几乎能与水中所有有机物反应。

(2) 快速反应

在高级氧化工艺中， $\cdot\text{OH}$ 自由基为广谱氧化剂，没有选择性，对各种有机污染物的反应速率常数相差不大，可实现多种污染物的同步去除。

(3) 降低 TOC 和 DOC

普通化学氧化因氧化进行得不彻底, 不能达到降低 TOC 和 DOC 的效果, 如腐殖质经单纯臭氧氧化后, TOC 或者减少, 或者不改变。高级氧化工艺可实现有机污染物的完全矿化。在反应过程中, $\cdot\text{OH}$ 可同中间产物继续反应, 直至最后被完全氧化成 CO_2 和 H_2O , 从而达到彻底去除 TOC 和 DOC 的目的。

(4) 提高可生物降解性

在高级氧化工艺中, 自由基对水中有机物有强烈的破坏、分解作用, 特别易于攻击不饱和键, 使难降解有机物变为易降解的小分子物质, 从而可提高其废水的可生物降解性。如 H_2O_2 -UV、 O_3 - H_2O_2 、 γ - O_3 辐射要比单用臭氧更能有效地提高有机污染物的可生物降解性。

(5) 减少消毒副产物三卤甲烷和溴酸盐的生成

采用高级氧化工艺, 如 O_3 -UV 和 O_3 - H_2O_2 , 可更有效地减少三卤甲烷的生成。 $\cdot\text{OH}$ 既可实现三卤甲烷前体物质的彻底氧化, 也可消除水中存在的三卤甲烷。此外, 高级氧化技术也是限制形成溴酸盐的一种有效措施。由于 $\cdot\text{OH}$ 自由基消耗了臭氧, 或者其与 H_2O_2 联用时, 形成 Br^- 而使次溴酸或次溴酸盐的产量减少。因此可通过提高 H_2O_2 - O_3 的比值以减少溴酸盐的形成。

1.3.4 高级氧化技术在水中有机污染治理中的应用

高级氧化技术对水中难降解有机污染物的处理方法主要集中在 O_3 - H_2O_2 、UV- O_3 、UV- H_2O_2 、UV-TiO₂、Fenton 法和臭氧活性炭工艺。

1.3.4.1 O_3 - H_2O_2 氧化法

O_3 - H_2O_2 系统是高级氧化技术中最为有效的一种处理水中低浓度有机物的方法, 且不产生二次污染问题。在臭氧水溶液中加入 H_2O_2 , 会显著加快臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$, 有机污染物在 O_3 - H_2O_2 中的降解速率比单一氧化过程快 2~200 倍^[29]。

有研究者用 O_3 - H_2O_2 氧化技术处理被汽油中的甲基叔丁基醚污染的地表水及地下水^[30]。甲基叔丁基醚作为一种汽油添加剂, 在过去的 20 年中使用广泛, 且在水中的溶解度很大, 在地表及地下水中易于转移, 结果造成了美国及加拿大地下水的污染, 受污染的水检测出的甲基叔丁基醚浓度高达 2.0 mg/L。传统的处理方法效率低, 气提法处理困难, 当甲基叔丁基醚的去除率达 95%时, 气水比大于 200。同时, 甲基叔丁基醚与粒状活性炭亲和力低, 处理效果差, 成本高; 用天然

分离的或特殊菌株在好养条件下进行生物处理时,细菌生长缓慢,生物量的产率低。而用 $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 高级氧化法处理受甲基叔丁基醚污染的水,经济高效;其氧化受 $\cdot\text{OH}$ 自由基控制,甲基叔丁基醚在两相中的降解遵循拟一级动力学反应。用 $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 高级氧化技术处理受汽油污染的地下水,与 $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ 技术相比,更为有效,成本更低。

刘晓艳等^[31]研究 $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 预氧化系统处理汉江水去除水中微量有机污染物,其结果表明, $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 系统能很好地去除有机污染物,同时能起到强化混凝的效果,从而减少后续过滤的负荷。胡勤海等人^[32]利用 $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 降解甲基叔丁基醚的试验结果表明,当甲基叔丁基醚初始浓度为 10 mg/L 时,气体流量为 0.5 L/min , H_2O_2 投加量为 2.4 mg/L ,常温反应 30 min 后,去除率可达 75.5% 。

1.3.4.2 紫外光催化法

紫外光催化技术始于 20 世纪 70 年代,是一种在可见光或紫外光作用下进行的光化学氧化过程,主要应用于水污染治理方面,以解决有毒有害且无法生物降解物质的处理问题。常见工艺包括 UV-O_3 、 $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ 和 UV-Fenton 等。

UV-O_3 工艺因紫外光的照射会加速臭氧的分解,从而提高 $\cdot\text{OH}$ 的产率,使水处理效率提高。Glaze^[27]曾指出,当紫外线与臭氧协同作用时,存在额外的高能量输入,当紫外线光波长为 $180\sim 400\text{ nm}$ 时,能提供 $300\sim 648\text{ kJ/mol}$ 的能量,足够从臭氧中产生更多的氧化自由基,同时能从反应物和一系列中间产物中活化物质和自由基。钱正刚等^[33]采用 UV-O_3 两相鼓泡塔反应器对饮用水中微量有机污染物的去除进行了中试研究,结果表明该系统对有机物的去除具有较高的处理效果,经处理后的出水有机物种类大幅度减少。水力停留时间达 120 min 时, UV_{254} 去除率可达 100% ,出水水质明显改善。

崔婧等^[34]采用 $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ 氧化工艺去除饮用水中的内分泌干扰物阿特拉津的研究结果表明,该工艺对阿特拉津有很好的去除效果,其降解过程符合一级反应动力学模型。在初始浓度为 $102\text{ }\mu\text{g/L}$, H_2O_2 投加量为 20 mg/L ,光强为 $850\text{ }\mu\text{W/cm}^2$,反应时间为 20 min 后,阿特拉津的去除率达 96.6% 。伍海辉等^[35]采用 $\text{UV-H}_2\text{O}_2$ 工艺去除饮用水中二氯乙酸的试验同样获得较好的处理效果。在光强为 $1\,048\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ 、 H_2O_2 投加量为 60 mg/L 、二氯乙酸初始浓度为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 的条件下,反应 180 min 后,二氯乙酸的去除率高于 90% 。