




青年科技创新人才学术文库

# 水处理高级氧化技术及工程应用

SHUICHULI GAOJI YANGHUA JISHU JI GONGCHENG YINGYONG

刘 玥 彭赵旭 闫怡新 高爱华 编著

 郑州大学出版社

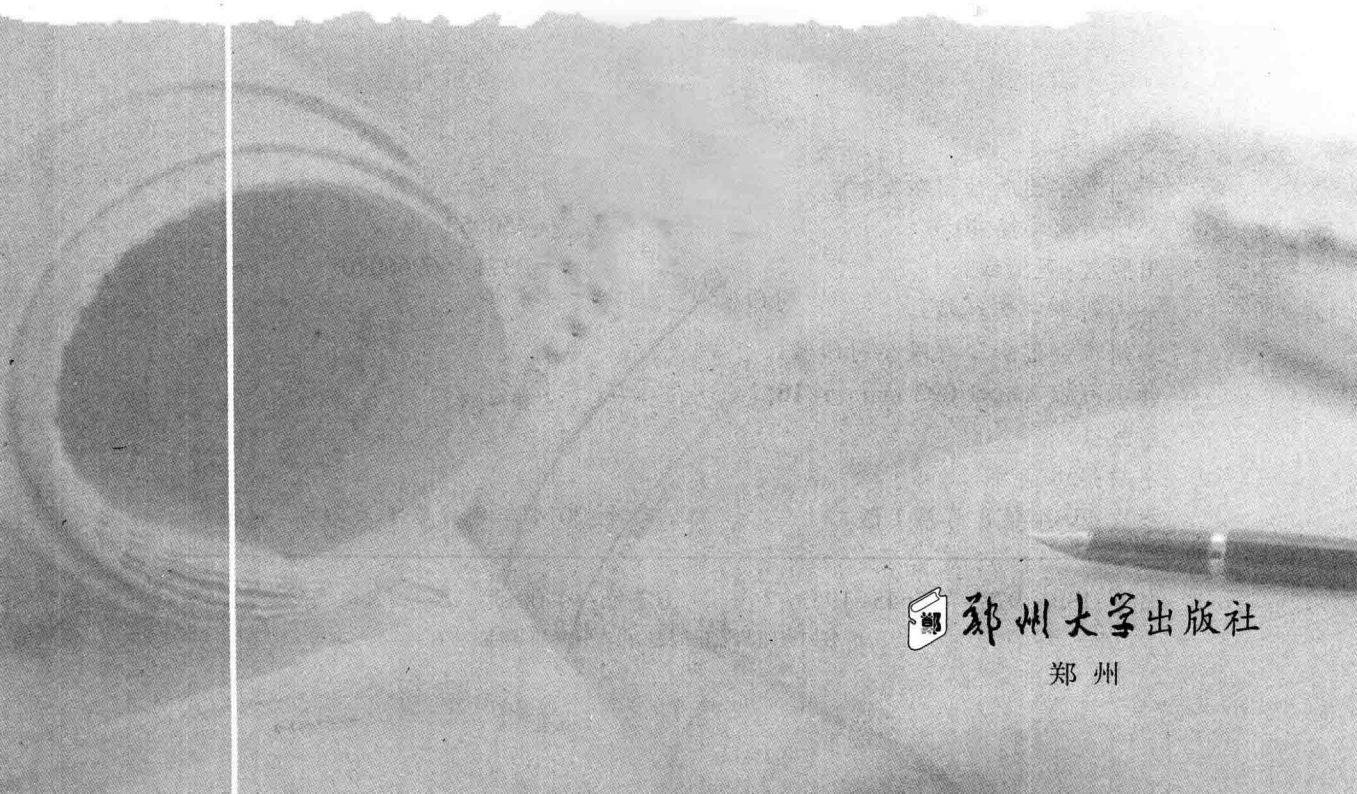



青年科技创新人才学术文库

# 水处理高级氧化技术及工程应用

SHUICHULI GAOJI YANGHUA JISHU JI GONGCHENG YINGYONG

刘 玥 彭赵旭 闫怡新 高爱华 编著



 郑州大学出版社  
郑州

图书在版编目(CIP)数据

水处理高级氧化技术及工程应用/刘玥等编著. —郑州:  
郑州大学出版社, 2014. 8

ISBN 978-7-5645-1953-7

I. ①水… II. ①刘… III. ①水处理-氧化-技术  
IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 164849 号



郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:王 锋

全国新华书店经销

郑州市金汇彩印有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:15

字数:358 千字

版次:2014 年 8 月第 1 版

邮政编码:450052

发行电话:0371-66966070

印次:2014 年 8 月第 1 次印刷

---

书号:ISBN 978-7-5645-1953-7

定价:30.00 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换



---

# 前 言

---

水处理高级氧化技术是 20 世纪 80 年代兴起的水处理新技术,该技术发展极为迅速,主要采用羟基自由基这一强氧化剂,通过化学或物理化学的方法将水体中的污染物直接氧化成无机物或将其转化为低毒的易生物降解的中间产物。

本书主要介绍环境领域中几种重要的高级氧化技术及其在工程实践中的应用。全书共分 9 章,着重介绍了各项技术的反应机制、影响因素、研究现状及其在水处理中的应用。

书中引用了大量已发表的成果,由于篇幅所限,未能一一列出,在此向所有被“引用的观点”的作者们致以衷心的感谢。

本书的编写分工如下:第 1 章、第 2 章和第 3 章由刘玥编写,第 4 章和第 5 章由彭赵旭编写,第 6 章和第 7 章由闫怡新编写,第 8 章和第 9 章由高爱华编写。

因学术水平和研究实践经验有限,写作时间又紧迫,书中难免有不足之处,敬请专家和读者批评指正。

作者

2014 年 4 月



---

## 内容提要

---

水处理高级氧化技术是近年来发展起来的新型的水处理技术,已成为当今国内外水处理研究领域的热点课题。

本书共分9章,主要内容有高级氧化技术、臭氧氧化、催化臭氧氧化、光化学氧化、光化学催化氧化、湿式氧化工艺、超声波氧化、Fenton 试剂高级氧化技术及高级氧化技术工程应用等。在本书的编撰过程中,结合当今水处理工程技术的发展趋势,从实用的角度出发,分别介绍了这些技术的国内外研究现状、基本原理、实验数据、影响因素和应用实例等。

本书内容全面,条理清楚,理论与实践紧密结合,是水处理工程技术领域一本实用性强的参考资料。

本书可作为高等学校环境工程、市政工程、环境科学等专业本科教材,也可供相关专业工程技术人员、科研人员参考。



---

# 目 录

---

<b>第1章 高级氧化技术</b> .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 高级氧化技术的特点 .....	1
1.3 高级氧化技术的机制 .....	3
1.4 羟基自由基的影响因素 .....	5
<b>第2章 臭氧氧化</b> .....	7
2.1 概述 .....	7
2.2 臭氧的基本特性 .....	8
2.3 臭氧的制备 .....	11
2.4 臭氧氧化的反应机制 .....	13
2.5 影响臭氧氧化的主要因素 .....	17
2.6 臭氧氧化在水处理中的应用 .....	22
<b>第3章 催化臭氧氧化</b> .....	30
3.1 概述 .....	30
3.2 均相催化臭氧氧化 .....	30
3.3 非均相催化臭氧氧化 .....	37
<b>第4章 光化学氧化</b> .....	61
4.1 概述 .....	61
4.2 光化学基本理论 .....	61
4.3 光化学氧化的反应机制 .....	66
4.4 光化学氧化系统的组成 .....	72
4.5 光化学氧化在水处理中的应用 .....	78
<b>第5章 光化学催化氧化</b> .....	89
5.1 概述 .....	89
5.2 均相光化学催化氧化 .....	90
5.3 非均相光化学催化氧化 .....	99

5.4	非均相光催化氧化在水处理中的应用 .....	118
5.5	非均相光催化氧化存在的问题及发展趋势 .....	129
5.6	光化学和光催化的比较 .....	130
<b>第6章</b>	<b>湿式氧化工艺 .....</b>	<b>133</b>
6.1	概述 .....	133
6.2	湿式氧化 .....	134
6.3	催化湿式氧化 .....	149
6.4	超临界水氧化技术 .....	157
<b>第7章</b>	<b>超声波氧化 .....</b>	<b>174</b>
7.1	概述 .....	174
7.2	超声波氧化的机制 .....	174
7.3	影响因素 .....	178
7.4	超声波反应器 .....	183
7.5	超声氧化技术在水处理中的应用 .....	187
<b>第8章</b>	<b>Fenton 试剂高级氧化技术 .....</b>	<b>202</b>
8.1	Fenton 试剂原理 .....	202
8.2	Fenton 试剂处理废水的影响因素 .....	205
8.3	类 Fenton 试剂 .....	207
8.4	Fenton 试剂的应用 .....	210
<b>第9章</b>	<b>高级氧化技术工程应用 .....</b>	<b>215</b>
9.1	高级氧化技术在净水处理中的应用 .....	215
9.2	高级氧化技术在污水处理中的应用 .....	227

# 第 1 章

## 高级氧化技术

### 1.1 概述

1894年, Fenton 发现, 将  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合后可以产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ),  $\cdot\text{OH}$  可以强烈促进苹果酸的氧化。可以说, Fenton 为高级氧化法谱写了序言。1935年 Weiss 提出,  $\text{O}_3$  在水溶液中可与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\cdot\text{HO}$ 。1948年 Taube 和 Bray 在实验中发现  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水溶液中可离解成  $\text{HO}_2^-$  并诱发产生  $\cdot\text{OH}$ , 随后  $\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  组合的高级氧化技术被发现。20世纪70年代, Prengle、Cary 等率先发现光催化可产生  $\cdot\text{OH}$ , 从而开始了光催化高级氧化的应用研究。1987年 Gaze 等人正式提出了高级氧化 (Advanced Oxidation Processible, 简称 AOPs) 的概念, 并将水处理过程中以  $\cdot\text{OH}$  为主要氧化剂的氧化过程称为 AOPs 过程, 用于水处理则称为 AOP 法。20世纪90年代, Hoigne 较早并系统地提出高级氧化技术, 他认为高级氧化法是通过不同途径产生  $\cdot\text{OH}$  的过程。 $\cdot\text{OH}$  一旦形成, 会诱发一系列的自由基链式反应, 攻击水体中的各种污染物, 直至降解为二氧化碳、水和其他矿物盐。

高级氧化技术是一种水处理方法, 其最显著的特点是以  $\cdot\text{OH}$  为主要氧化剂与有机物发生反应, 反应中生成的有机自由基可以继续参加  $\cdot\text{OH}$  的链式反应, 或者通过生成有机过氧化自由基后, 进一步发生氧化分解反应直至降解为最终产物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 从而达到氧化分解有机物的目的。因此, 凡反应过程中涉及  $\cdot\text{OH}$  的氧化过程, 就属于高级氧化过程, 又称为高级氧化技术。

在水处理中应用较为广泛的高级氧化技术主要包括: 臭氧氧化、催化臭氧氧化、光化学氧化及光化学催化氧化、湿式氧化、超声波氧化和 Fenton 试剂氧化等。值得注意的是, 高级氧化技术中含有大量组合技术  $\text{O}_3/\text{UV}$ 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{超声波}$ 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 、 $\text{O}_3/\text{湿式氧化}$ 、 $\text{湿式氧化}/\text{超声波氧化}$  等。在实际工程中, 高级氧化技术常常作为预处理技术, 能够克服普通氧化法存在的问题, 与生物处理技术或者其他氧化技术联合达到所需的处理效果。

### 1.2 高级氧化技术的特点

$\cdot\text{OH}$  与其他常用氧化剂的标准电极电位见表 1-1。从表中可以看出, 除氟外,  $\cdot\text{OH}$  比其他氧化剂具有更高的标准电极电位, 因此具有更高的氧化能力。



表 1-1 ·OH 与常用氧化剂的标准电极电位

氧化剂		标准电极电位 $E^{\ominus}/V$
$F_2$		3.06
$\cdot OH$		2.80
$O_3$	酸性	2.07
	碱性	1.24
$H_2O_2$	酸性	1.78
	碱性	0.85
$ClO_2$		1.71
$MnO_4^-$	酸性	1.68
	碱性	0.58
$Cl_2$	酸性	1.36
	碱性	0.90
$O_2$	酸性	1.23
	碱性	0.40

高级氧化技术区别于其他氧化技术的具体特性如下:

(1) 高级氧化技术是在不断提高  $\cdot OH$  的产生效率的基础上发展起来的。 $\cdot OH$  氧化能力极强(氧化电位 2.80 V), 其氧化能力仅次于氟, 而它相比氟来说, 又具有无二次污染的优势, 在处理污水时能实现零环境污染、零废物排放的目标。

(2)  $\cdot OH$  是一种无选择进攻性最强的物质, 具有广谱性、无选择性, 几乎可以与水中任何物质发生反应, 也很容易产生自聚反应, 两个羟基自由基结合产生一个过氧化氢分子。

(3) 由于  $\cdot OH$  属于游离基,  $\cdot OH$  所发生的化学反应速率极快, 比臭氧化学反应速率常数高出 7 个数量级(见表 1-2)。因  $\cdot OH$  形成时间极短, 约为  $10^{-14}$  s, 反应时间约为 1 s, 所以可在 10 s 内完成整个生化反应, 这样大大缩减了治理污染的工艺时间, 提高了处理效率。

(4) 可诱发链式反应, 由于  $\cdot OH$  的电子亲和能为 569.3 kJ, 可将饱和烃中的 H(氢原子)拉出来, 形成有机物的自身氧化, 从而使有机物得以降解。

(5) 可单独使用也可与其他处理技术联用, 特别是可作为生物处理过程的预处理手段, 难生物降解的有机物在经高级氧化技术处理后其可生化性大多可以提高, 从而有利于生物法的进一步降解。

(6) 操作简单, 易于设备化管理。

表 1-2 臭氧、羟基自由基与某些有机物反应速率常数

化合物	$K_{O_3}/[L/(mol \cdot s)]$	$K_{\cdot OH}/[L/(mol \cdot s)]$	
农药类	莠去津	6	$3 \times 10^9$
	甲草胺	3.8	$7 \times 10^9$
	呋喃丹	620	$7 \times 10^9$
	地乐酚	$1.5 \times 10^5$ <sup>b</sup>	$4 \times 10^9$
	异狄氏剂	<0.02	$1 \times 10^9$
	甲氧滴滴涕	270	$2 \times 10^{10}$
消毒副产物	三氯甲烷	<0.1	$5 \times 10^7$
	三溴甲烷	<0.2	$1.3 \times 10^8$
	三碘甲烷	<2	$7 \times 10^9$
	二氯乙酸	$<3 \times 10^5$	$6 \times 10^7$
芳烃类	苯	$2 \pm 0.4$ <sup>a</sup>	$7.8 \times 10^9$
	氯苯	0.75	$5.6 \times 10^9$
	硝基苯	$0.09 \pm 0.02$ <sup>a</sup>	$3.9 \times 10^9$
	甲苯	14	$5.1 \times 10^9$
	邻二甲苯	90	$6.7 \times 10^9$
	间二甲苯	$94 \pm 20$ <sup>a</sup>	$7.5 \times 10^9$
小分子羧酸类	甲酸	$5 \pm 5$ <sup>a</sup>	$1.3 \times 10^8$
	乙二酸	$(<4 \times 10^{-2})$ <sup>a</sup>	$1.4 \times 10^6$
	乙酸	$(<3 \times 10^{-5})$ <sup>a</sup>	$1.6 \times 10^7$
	丁二酸	$(<3 \times 10^{-2})$ <sup>a</sup>	$3.1 \times 10^8$
溶剂	三氯乙烯	17	$4.0 \times 10^9$
	四氯乙烯	<0.1	$1.7 \times 10^9$

注:a. 酸性条件下;b. 在羟基自由基捕捉剂存在条件下

### 1.3 高级氧化技术的机制

高级氧化技术反应机制的一般特征是有机物与高级氧化技术体系中产生的  $\cdot OH$  反应生成有机自由基;当有氧气存在时,有机自由基与氧气反应生成有机过氧自由基;有机过氧自由基相互反应产生有机过氧化物或暂态的四氧化物,四氧化物能够通过多种途径

进一步分解。羟基自由基的直接反应有三个基本的反应途径,即羟基加成、羟基夺氢和羟基自由基的电子转移,如图 1-1 所示。具体以哪种反应途径为主,取决于自由基与之反应的物质。

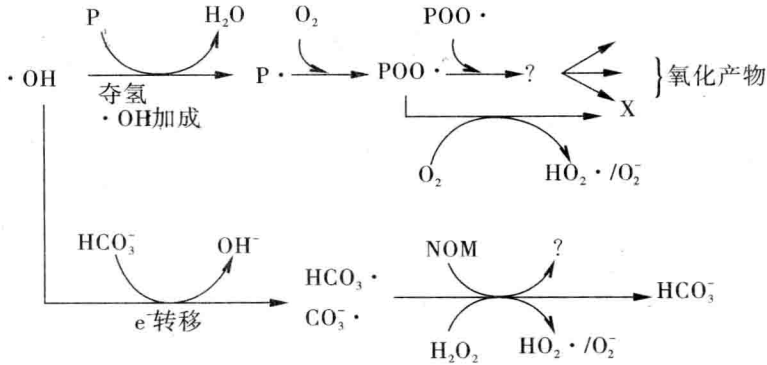
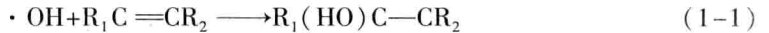


图 1-1 羟基自由基基本反应途径

### 1.3.1 羟基自由基的直接反应

#### 1.3.1.1 羟基加成反应

羟基加成反应,即羟基自由基加合到不饱和碳-碳键上。例如,自由基与苯环的反应属于加成反应(见式 1-1)。



#### 1.3.1.2 羟基夺氢反应

羟基夺氢反应,即羟基自由基打断 C-H 键,夺取一个 H 而形成水分子。例如,自由基与饱和烃的反应属于夺氢反应,其反应为



#### 1.3.1.3 羟基自由基的电子转移反应

羟基自由基的电子转移反应,即羟基自由基从易于氧化的无机离子得到一个电子形成  $\text{OH}^-$ 。



### 1.3.2 羟基自由基的其他反应

除了上述的直接氧化反应外,羟基自由基反应的另一重要途径是通过形成过氧自由基和过氧化氢等次生氧化剂对水中污染物进行氧化,这些次生氧化剂的氧化能力虽然低于羟基自由基,但由于它们的浓度可能远远超过羟基自由基,因此在高级氧化中占据重要地位。

## 1.4 羟基自由基的影响因素

由于羟基自由基是光谱氧化剂,在水处理中,水中的各种杂质都能与其发生反应而消耗 $\cdot\text{OH}$ ,从而降低水中目标污染物与 $\cdot\text{OH}$ 的反应概率;而 $\cdot\text{OH}$ 不能积累,即使在高级氧化过程中其浓度也很低,通常在 $10^{-10}$  mol/L。

自由基清除剂是指可以与目标物高效竞争自由基的物质。水中 $\cdot\text{OH}$ 的竞争反应如图 1-2 所示,在 $\cdot\text{OH}$ 除污染的反应体系中通常同时存在目标污染物与清除剂,水中最常见的清除剂就是碳酸根和重碳酸根( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ),当目标污染物是单个有害物质时,水体中广泛存在的天然有机物也称为清除剂。例如,当用 $\cdot\text{OH}$ 处理水体中的对氯硝基苯时,水体中除对氯硝基苯以外的能与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应的物质就是自由基清除剂。也就是说,水中任何物质都可以成为自由基清除剂,取决于其是否为目标污染物,如果不是,那么它就是自由基清除剂。

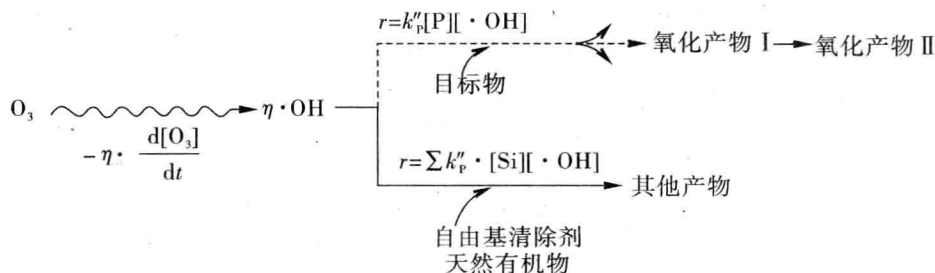
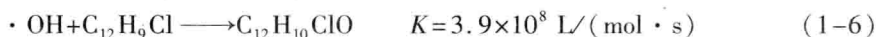
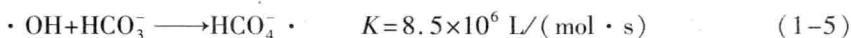
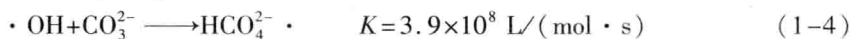


图 1-2 羟基自由基的竞争反应

各种水源中均存在不同浓度的碳酸盐,其中, $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的比例由水体的 pH 值决定。而 $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用相差很大,见式(1-4)和式(1-5),因此相同总碳酸盐量,不同 pH 值下对 $\cdot\text{OH}$ 反应的影响完全不同。图 1-3 反映了在 5 mol/L 总碳酸盐,不同 pH 值下 5  $\mu\text{mol/L}$  2-氯联苯(2-CB)超声波降解的一级反应常数。式(1-6)是 2-CB 的羟基自由基反应,这是一个典型的加成反应。从图 1-3 中可以看出,在较高的 pH 值条件下,pH 值越高, $\text{CO}_3^{2-}$ 所占比例越高。自由基清除剂与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率越快,从而大大遏制了 2-CB 的降解。



pH 值影响羟基自由基反应的另一途径是改变反应物的存在状态,例如氯酚在高 pH 值(pH>10)的水中主要以离子形式存在,而在低 pH 值(pH<7)的水中以分子状态存在,而氯酚分子和离子的氧化反应速率是不同的。臭氧在高 pH 值(pH>8)的条件下不稳定,容易分解产生 $\cdot\text{OH}$ ;在低 pH 值条件下稳定,但氧化性下降,使得反应速率降低。

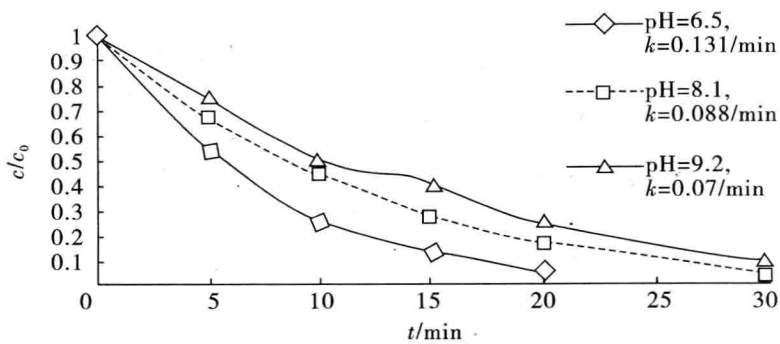


图 1-3 不同 pH 值下 5 mol/L 总碳酸盐碱度对 2-CB 超声波反应的影响

## 参考文献

- [1] Mattews R W. Photooxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. Water Research, 1986, 20(5): 569-578.
- [2] Hoigne J, Bader H. The role of hydroxyl radical reaction in ozonation processes in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, 10(5): 377-383.
- [3] Weast R C, Astle M J, Beyer W H. CRC Handbook of Chemistry and physics [M]. BocaRaton, Florida: CRC Press. 1985.
- [4] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [5] 张光明, 张盼月, 张信芳. 水处理高级氧化技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.

## 第2章

# 臭氧氧化

### 2.1 概述

“臭氧”英文名称为“ozone”，是由德国科学家舒贝因(Schonbein)于1840年发现并命名的，取自希腊语“ozein”一词，意为“难闻”。臭氧是氧气的同素异形体，由三个氧原子组成。臭氧在地球上广泛存在，大气层中的臭氧使得地球上的生物免受紫外线的伤害，微量的臭氧也会伴随着雷电在低空产生。臭氧具有很强的氧化能力，在酸性条件下，其标准氧化还原电位为2.07 V，仅低于 $F_2$ (2.87 V)，高于 $Cl_2$ (1.5 V)等常见的氧化剂。

20世纪初，法国尼斯市率先将臭氧应用于饮用水消毒，此后欧洲国家广泛采用臭氧作为饮用水处理的消毒剂。由于早期臭氧发生设备和运行费用较高，虽然相关的研究很多，但除了主要用于饮用水消毒外，臭氧在其他方面的应用很少。近些年来，由于臭氧的发生设备性能不断提高和运行费用不断降低，加上在常规给水处理的出水中发现了很多微量有机污染物和卤代消毒副产物，臭氧技术重新得到了重视，并在水处理实践中得到广泛的应用和研究，用于消毒，除藻，脱色，除臭、味，强化助凝，氧化去除有机物，提高难降解有机物和天然大分子有机物的可生化性等水处理的各个阶段。20世纪60年代，臭氧开始在世界上很多国家尤其是欧洲的饮用水处理过程中得到了广泛的应用。进入20世纪80年代，臭氧处理技术开始在美国得到广泛的应用，目前美国已有四十余座水厂应用了臭氧氧化技术，还有很多类似的水厂则在设计或建设中。在我国，臭氧的应用从20世纪90年代以来已陆续开展，但是数量并不多。

臭氧不仅具有优异的消毒作用，而且作为一种强氧化剂，在水处理中同时具有去除水中色、臭、味和铁、锰、氰化物、硫化物及亚硝酸盐等作用，且消毒后水体中的消毒副产物等较少。臭氧作为一种选择性强的氧化剂，对不饱和键和苯环上电子云密度大的位置具有较强的氧化能力。臭氧主要通过两种途径与有机物作用：一种是臭氧分子与有机污染物间的直接氧化作用；另一种是臭氧分解后产生的羟基自由基( $\cdot OH$ )，间接地与水中有机物作用。臭氧在水中不稳定，能够在水中分解产生氧化电位达2.8 V的 $\cdot OH$ 。 $\cdot OH$ 是目前已知的水中最强的氧化剂，几乎能够对水中所有的有机物发生瞬时的氧化作用。

现阶段，臭氧技术在各个领域的应用主要有以下几个方面：

- (1) 用于饮用水、工业废水、生活污水、游泳池水和医院污水处理；
- (2) 食品行业和医药行业中的空气杀菌消毒及原料、加工器具和场地的清洗消毒；
- (3) 水果、蔬菜等食品的保鲜运输；

- (4) 医学中的臭氧治疗和疾病预防；
- (5) 化学工业中的纸浆和纺织品的漂白；
- (6) 水产养殖业中的用水处理；
- (7) 家庭居室空气净化消毒、蔬菜瓜果表面的残留农药降解等；
- (8) 畜禽养殖场的空气杀菌消毒、除臭、除异味等。

## 2.2 臭氧的基本特性

### 2.2.1 物理性质

臭氧,又名三原子氧,因其类似鱼腥味的臭味而得名。其分子式为  $O_3$ ,分子结构如图 2-1 所示。它可在地球同温层内光化学合成,但是在地平面上仅以极低浓度存在。

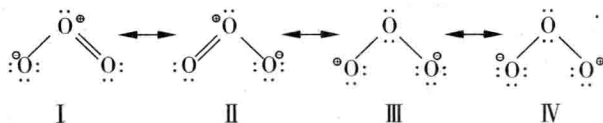


图 2-1 臭氧分子四种共振分子结构

臭氧是氧气的同素异形体,其主要性质比较见表 2-1。从表 2-1 中可以看出,与氧气相比,臭氧比重大,有味,有色,易溶于水,易分解。由于臭氧( $O_3$ )是由氧分子携带一个氧原子组成,决定了它只是一种暂存形态,携带的氧原子除氧化用掉外,剩余的又组合为氧气( $O_2$ )进入稳定状态。所以臭氧使用过程中没有二次污染产生,这是臭氧技术应用的 最大优越性。

表 2-1 臭氧和氧气的主要性质比较

项目	臭氧	氧气
分子式	$O_3$	$O_2$
分子量	48	32
气味	鱼腥味	无味
颜色	淡蓝色	无
1 大气压,0 °C 时在 1 L 水中的溶解度(mL)	640	49.1
稳定性	易分解	稳定
1 大气压,0 °C 时密度(g/L)	2.144	1.429

在常温常态常压下,较低浓度的臭氧是无色气体,当浓度达到 15% (体积分数)时,呈现出淡蓝色。臭氧可溶于水,在常温常态常压下臭氧在水中的溶解度比氧高约 13 倍,比

空气高 25 倍。但臭氧水溶液的稳定性受水中所含杂质的影响较大,特别是有金属离子存在时,臭氧可迅速分解为氧气,在纯水中分解较慢。臭氧的密度是 2.14 g/L(0 °C, 0.1 MPa),沸点是-111 °C,熔点是-192 °C。臭氧分子结构是不稳定的,它在水中比在空气中更容易自行分解。

臭氧和其他气体一样,在水中的溶解度符合亨利定律,具体见式(2-1):

$$C=K_{\text{H}}p \quad (2-1)$$

式中  $C$ ——臭氧在水中的溶解度,mg/L;

$p$ ——臭氧化空气中臭氧的分压力,kPa;

$K_{\text{H}}$ ——亨利常数,mg/(L·kPa)。

从式(2-1)可以看出,臭氧的溶解度与臭氧化空气中臭氧的分压力成正比。由于实际生产中采用的多是臭氧化空气(含有臭氧的空气),其臭氧的分压很小,故臭氧在水中的溶解度也很小。例如,用空气做气源的臭氧发生器生产的臭氧化空气,臭氧只占 0.6%~1.2%(体积比)。根据气态方程道尔顿分压定律可知,臭氧的分压也只有臭氧化空气压力的 0.6%~1.2%,因此在水温为 25 °C 时,将这种臭氧化空气加入水中,臭氧的溶解度只有 3~7 mg/L。

但是与其他气体一样,臭氧在水中的溶解度也受温度的影响。常压不同温度下,纯臭氧在水中的溶解度见表 2-2。

表 2-2 不同温度下臭氧在水中的溶解度

温度/°C	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

### 2.2.2 化学性质

臭氧很不稳定,在常温常态常压下即可分解为氧气,其反应式见式(2-2)。



浓度为 1%(体积分数)以下的臭氧,在空气中的半衰期为 16 h。臭氧在水中分解的半衰期与温度及 pH 值有关。臭氧的分解速度随着温度的升高而加快,温度达到 100 °C 时,分解非常剧烈;达到 270 °C 时,可立即转化为氧气。常温下的半衰期为 15~30 min。同时 pH 值越高,分解也越快。臭氧在去离子水中分解半衰期见表 2-3。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。所以臭氧不易储存,需要边生产边使用。臭氧在空气中的分解速度如图 2-2 所示,在去离子水中的分解速度如图 2-3 所示。

表 2-3 臭氧在去离子水中分解半衰期

pH 值	温度/°C	臭氧分解半衰期/min
	1	1098
	10	109
7.6	14.6	49
	19.3	22
8.5	—	10.5
9.2	14.6	4
10.5	—	1

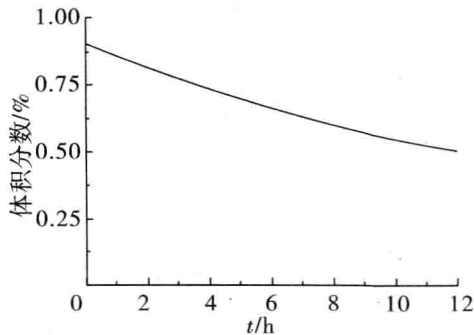


图 2-2 臭氧在空气中的分解速度(20 °C)

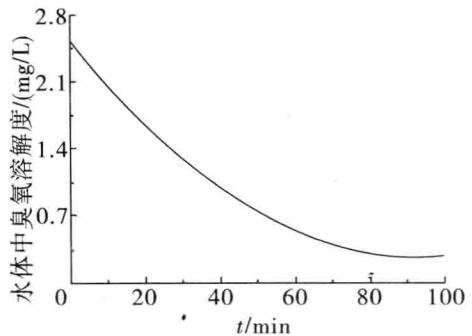


图 2-3 臭氧在去离子水中的分解速度(20 °C, pH=7)

臭氧具有极强的氧化性。臭氧的氧化作用导致不饱和的有机分子的破裂,使臭氧分子结合在有机分子的双键上,生成臭氧化物。臭氧化物的自发性分裂产生一个羧基化合物和带有酸性和碱性基的两性离子,后者是不稳定的,可分解成酸和醛。

臭氧的氧化还原电位为 2.07 V,氯和过氧化氢的氧化还原电位分别为 1.36 V 和 1.28 V,由此可见,在常用的水处理氧化剂中,臭氧是氧化能力最强的一种。臭氧具有较高的氧化电位,因此水中的无机物、有机物易被臭氧氧化。在元素周期表的所有元素中,除铂、金、铌、氟以外,臭氧几乎可与其中的所有元素发生化学反应。例如,臭氧可与 K、Na 反应生成氧化物或过氧化物。臭氧可以将过渡金属元素氧化成较高或最高氧化态,形成更难溶的氧化物。国内外许多研究者利用此性质,去除污水中的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  及 Pb、Ag、Cd、Hg、Ni 等重金属。此外,可燃物在臭氧中燃烧比在氧气中更加剧烈,并可获得更高的温度。

臭氧与有机物以三种不同的方式反应:一是普通化学反应;二是生成过氧化物的反应;三是发生臭氧分解或生成臭氧化物。例如,臭氧与二甲苯发生反应生成水和二氧化碳。