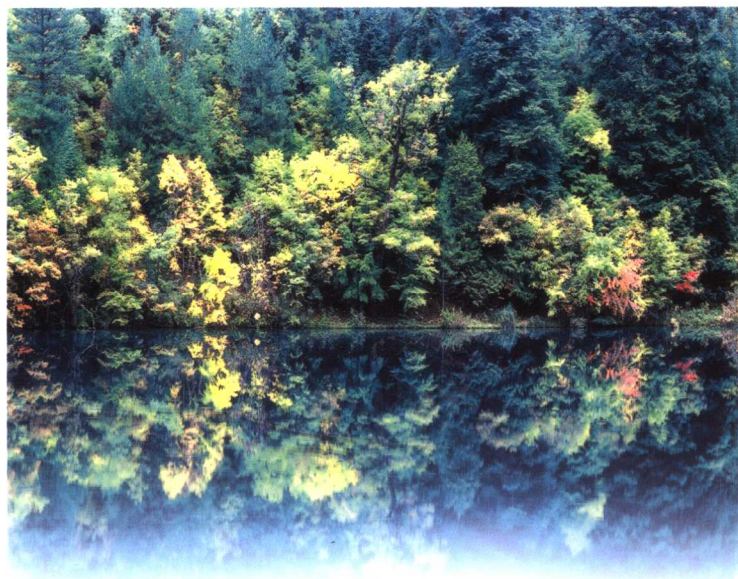


水处理新技术 原理与应用

苑宝玲 王洪杰 主编



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境·能源出版中心

水处理新技术原理与应用

苑宝玲 王洪杰 主编



化学工业出版社
环境·能源出版中心

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

水处理新技术原理与应用/苑宝玲, 王洪杰主编.
北京: 化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8295-9

I. 水… II. ①苑…②王… III. 水处理-技术
IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 013136 号

水处理新技术原理与应用

苑宝玲 王洪杰 主编
责任编辑: 刘兴春 徐娟
责任校对: 吴静
封面设计: 关飞

*

化学工业出版社
环境·能源出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 346 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8295-9

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

前 言

人类社会对自然环境不可缺少的需求之一就是水资源，其中包括水量和水质两个方面。随着工业的迅猛发展和人类物质生活水平的提高，常常由于水量不足和水体污染使得水质问题更加突出，现代生活与生产对水质的要求也日益提高，因而水处理技术成为近代重要的前沿科技领域。而且随着难生物降解化合物的增多，需要用非生物降解的其他处理技术去除，因此，采用高级氧化技术、膜技术和纳米吸附技术更好地处理这些污染物，也是当前国内外水处理领域的研究热点和前沿课题。

本书是编者在多年从事水处理技术研究及硕士研究生教学和实践基础上完成的。全书共分为四章。此外，李坤林、黄晓丹参与了第一章和第四章的编写；兰华春、叶谋仁参与了第二章的编写；李艳波、陈彩云参与了第三章的编写。李云琴对本书的审校做了大量的工作。本书同时参考了部分公开发表的研究成果以及一些博士和硕士生的论文，并在文中做了相应的引用，在此一并表示感谢！

由于学术水平和研究实践经验有限，写作时间又很紧迫，书中不全面及不当之处在所难免，敬请专家和读者批评指正。

编者
2006年1月

内 容 提 要

本书较系统介绍了国内外多种水处理新技术，包括高级氧化技术、纳米技术、膜技术以及高级氧化技术的联合应用。

本书综合了各种技术的前沿研究成果，资料丰富，对从事水处理技术的研究、开发、设计人员有较大参考价值，也可作为高等院校相关专业教材或参考用书。

目 录

第一章 高级氧化技术在水处理中的应用	1	七、提高光催化反应效率的途径	52
第一节 臭氧氧化	1	八、光催化氧化技术的应用	54
一、臭氧的性质	1	第七节 电催化氧化	56
二、臭氧的发生装置	1	一、概述	56
三、臭氧氧化的影响因素	3	二、电催化氧化的基本原理	56
四、臭氧氧化的基本原理	4	三、电催化氧化所需电极材料	58
五、臭氧氧化在水处理中的应用	6	四、电催化氧化反应器	59
六、单独臭氧化水处理的缺陷	8	五、电催化氧化技术的优缺点	62
第二节 高铁氧化	9	六、电催化氧化技术的应用	63
一、概述	9	第八节 光电催化氧化	64
二、高铁在水溶液中的稳定性	10	一、概述	64
三、高铁酸盐的制备	10	二、光电催化氧化的基本原理	65
四、高铁酸盐的标定	11	三、光电极的制备	66
五、高铁酸盐在水处理中的应用	12	四、光电催化氧化反应器	67
第三节 Fenton 均相催化氧化	14	五、光电催化氧化的影响因素	68
一、概述	14	六、纳米 TiO ₂ 光电催化技术	70
二、Fenton 氧化的基本原理	14	七、光电催化氧化技术的应用	72
三、Fenton 氧化的影响因素	15	第九节 超声空化氧化	73
四、Fenton 氧化技术的优点	17	一、概述	73
五、Fenton 氧化在水处理中的应用	17	二、超声波技术的发展现状	74
第四节 湿式氧化	21	三、超声空化理论	75
一、概述	21	四、空化产生的基本效应	77
二、湿式氧化的基本原理	22	五、影响超声氧化的因素	78
三、湿式氧化的主要影响因素	24	六、超声波对生物体的作用	81
四、催化湿式氧化	25	七、超声技术的应用	83
五、助加催化湿式氧化	28	第十节 微波氧化	86
六、催化湿式 H ₂ O ₂ 氧化	29	一、概述	86
七、湿式氧化法的应用	31	二、微波的性质	86
第五节 超临界水氧化	32	三、微波诱导催化技术	87
一、概述	32	四、微波杀菌消毒技术	89
二、超临界水的特征	32	五、微波环境分析技术	91
三、超临界水氧化的基本原理	36	六、微波辅助提取技术	94
四、超临界水氧化技术的不足	38	七、微波氧化技术应用	98
五、催化超临界水氧化技术	40	参考文献	99
六、超临界水氧化技术的应用	41	第二章 纳米技术在水处理中的应用	101
第六节 光催化氧化	43	第一节 概述	101
一、概述	43	第二节 纳米微粒的基本理论及其物理化学特性	101
二、光催化氧化的基本原理	43	一、纳米粒子的基本物理效应	101
三、催化剂的制备	45	二、纳米微粒的物理特性	103
四、催化剂的表征	46	三、纳米微粒的化学特性	105
五、光催化反应器	48	第三节 半导体纳米颗粒的光催化技术	108
六、光催化氧化的影响因素	50		

一、纳米颗粒的制备	108	四、膜污染机理研究	167
二、纳米颗粒的表征	113	五、膜污染几种模型简介	168
三、纳米颗粒光催化技术的应用	116	六、膜污染控制技术	170
第四节 纳米材料的磁性吸附技术	119	七、膜清洗技术	172
一、纳米磁性材料的制备	120	八、膜清洗过程中需要注意的问题	176
二、影响纳米磁性材料的因素	122	九、膜污染的定性定量分析	177
三、磁性纳米材料的分类	123	十、膜污染过程研究方法	178
四、纳米磁性物质在废水处理中的应用	123	参考文献	178
第五节 纳米材料的吸附与强化絮凝	126	第四章 高级氧化技术的联合应用	181
一、纳米材料的强大吸附性能	126	第一节 催化臭氧化	181
二、纳米材料的强化絮凝作用	129	一、均相催化臭氧化	181
参考文献	131	二、非均相金属催化臭氧化	182
第三章 膜技术在水处理中的应用	134	三、催化臭氧化技术的应用范围和不足	185
第一节 膜的基础知识	134	第二节 臭氧/光催化氧化技术	185
一、膜的定义	134	一、O ₃ /UV 氧化技术	185
二、膜的结构与分类	134	二、TiO ₂ /O ₃ /UV 氧化技术	188
三、膜材料	135	第三节 超声/臭氧联用	190
四、膜组件	135	一、概述	190
五、膜分离技术	140	二、超声/臭氧技术作用机理	190
六、膜系统的运行工艺过程	143	三、超声/臭氧技术的应用	191
第二节 膜生物反应器	147	第四节 超声/光催化联用	192
一、膜生物反应器的发展与研究现状	147	一、超声/光催化降解有机污染物机理	192
二、膜生物反应器的类型	148	二、声光协同催化氧化反应器	194
三、膜生物反应器的优点	150	三、声光催化在水处理中的应用	195
第三节 曝气式膜生物反应器和萃取式膜生物反应器	150	第五节 超声/电化学联用	195
一、曝气式膜生物反应器	151	一、超声/电化学降解原理	195
二、萃取式膜生物反应器	158	二、超声/电化学体系的影响因素	196
三、曝气式和萃取式膜生物反应器生物膜的模型	160	三、超声/电化学技术的应用	198
第四节 膜污染与膜清洗	161	四、超声/电化学技术的问题	198
一、膜污染	161	第六节 微波强化光催化氧化技术	199
二、膜污染的形式、类型和污染物	161	一、微波强化光催化氧化的基本原理	199
三、膜污染的影响因素	163	二、影响微波强化光催化氧化效果的因素	199
		参考文献	201

第一章 高级氧化技术在水处理中的应用

第一节 臭氧氧化

臭氧由于其在水中有较高的氧化还原电位，常用来进行杀菌消毒、除臭、除味、脱色等，在饮用水处理中有着广泛的应用。近年来，由于氯氧化法用于给水、循环水处理和废水处理中有可能产生三氯甲烷（THMs）等“三致”物质而受到限制，使臭氧在水处理中的作用受到了更多的关注。但臭氧应用于废水处理还存在着一些问题，如臭氧的发生成本高，而利用率偏低，使臭氧处理的费用高；臭氧与有机物的反应选择性较强，在低剂量和短时间内臭氧不可能完全矿化污染物，且分解生成的中间产物会阻止臭氧的进一步氧化。因此，提高臭氧利用率和氧化能力就成为臭氧高级氧化法的研究热点。臭氧的高级氧化技术就是通过臭氧氧化与各种水处理技术的组合，形成氧化性更强、反应选择性较低的羟基自由基（其氧化还原电位为 2.80V）。

一、臭氧的性质

臭氧是氧的同素异形体，分子式为 O_3 ，是一种具有刺激性特殊气味的不稳定气体。在正常温度下，臭氧为蓝色，不过在通常的浓度下（ $10\sim 20\text{g}/\text{m}^3$ 臭氧化空气中），蓝色并不明显。

臭氧是一种不稳定的气体，接触热、光、大气中的有机物及水等容易分解成氧。在室温下的空气中，臭氧的半衰期为 $20\sim 50\text{min}$ ， 30°C 时开始热分解， $40\sim 50^\circ\text{C}$ 时分解加速。在 200°C 时， 1min 内臭氧分解率为 70% ； 300°C 时 $1\sim 2\text{s}$ 即可分解。在含有杂质的水溶液中，臭氧迅速分解形成氧气，但在纯水状态下分解比较慢。浓缩后的臭氧和氧的混合气体（臭氧含量约在 20% 以上），无论处于液态或气态都很容易爆炸。此种爆炸可由少量催化剂、有机物质、冲击、电火花、骤然改变温度或压力而引发。

臭氧的标准电极电势为 2.07V ，超过 Cl_2 (1.36V)、 KMnO_4 (1.67V)、 ClO_2 (1.50V)，仅次于 F_2 (2.65V)，因此臭氧具有很强的氧化能力，具有消毒、杀菌、除臭、防腐等作用，使用后不会残留有害物质，是一种很好的消毒剂。臭氧在生物氧化灭菌过程中多余的氧原子会自行重新结合成氧分子，不存在任何有毒残留物，故称无污染消毒剂。目前，已证明臭氧可有效地使污染物氧化、分解、净化、脱色、除臭、除味，杀菌、杀藻、杀病毒，除铁锰、氰、酚、 NO_2 、 SO_2 ，降低 BOD、COD，消除表面活性剂泡沫等。臭氧的强氧化作用使微生物细胞中多种成分产生不可逆转的变化而死亡，达到消毒、杀菌的功效，因此臭氧化是未来氧化消毒剂的发展趋势。

二、臭氧的发生装置

氧气在电子、原子能射线、等离子体和紫外线等射流的轰击下将分解成氧原子。这种氧原子极不稳定，具有高活性能，能很快和氧气结合成三原子的臭氧。大气中少量的臭氧可因某些自然的和人为的原因产生，如闪电、日光对烟雾成分的作用、故障电源、电机刷、输电线路、复印机、核辐射以及紫外灯等。目前生产臭氧的方法大致有无声放电法、核辐射法、紫外线法、等离子体射流法和电解法等。工业上大量的臭氧是用专门设计的电晕放电方法制造的。

电晕放电法（无声放电或辉光放电法）是一种干燥的含氧气体流过电晕放电区产生臭氧的方法。常用的原料气体有氧气、空气、含有氮、二氧化碳以及其他惰性稀释气体的含氧混

合气体。

目前，可用于工业规模电晕法的臭氧发生器种类繁多，其基本差别在于电晕元件几何形状、电源形式、散热工艺和运行条件等。按其构造可分为板式、管式和金属网格式三种。管式臭氧发生器中又可分为单管式、多管式、卧式和立式等多种形式。

1. 奥托板式水冷却臭氧发生器

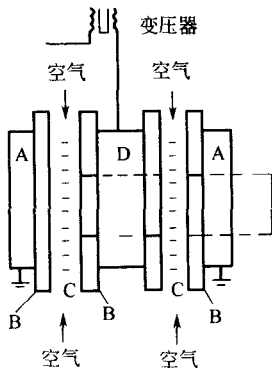


图 1-1 奥托板式水冷却臭氧发生器

此种板式臭氧发生器（见图 1-1）的原型设计是奥托在 20 世纪初开发的，至今该型基本装置在国外仍一直使用。此装置在大气压或负压下运行，空气被抽吸到发生器内，经过电晕放电区，穿过玻璃板及金属箱体的中心管流出发生器。空气从玻璃板之间电晕区通过时产生臭氧。因装置未设计成防漏电式的，运行要在略低于大气压条件下运行。由于元件的低运行压力，因此这种臭氧发生器仅限于负压溶解应用，在国内应用极少。

2. 卧管式水冷却臭氧发生器

管式臭氧发生器是由特种玻璃管作为介电体和不锈钢管作为电极组成的放电单元。玻璃管材料性能和质量直接影响臭氧的产量和发生器的寿命，通常采用的是硅硼玻璃，管径 25~50mm，壁厚 1.5~2.5mm，放电区长度 1m 左右。管式发生器有立管式、卧管式等结构形式，后者又分为内玻璃管式和外玻璃管式。内玻璃管卧管式水冷却臭氧发生器（见图 1-2）应用较为普遍，其结构形式是

将玻璃内管涂以导电层，作为高压电极，在外部同心套一个不锈钢管作为低压电极（接地电极），在两管之间保持 2~3mm 的放电间隙，使气流通过，产生臭氧，不锈钢管外面用水冷却电极。外玻璃管式（见图 1-3）与内玻璃管式相反，是将玻璃管同心安装在不锈钢管式电极的外面，由不锈钢管作为高压电极，玻璃管外用水冷却，水同时作为导体和接地电极使用。内玻璃管式和外玻璃管式两种发生器的主要特点是：内玻璃管式的玻璃管需要在内壁涂镀一层导电层，作为高压电极，这涂层要求比较高，必须均匀牢固耐腐蚀，否则容易脱落，或在使用中引起介电体击穿损坏；外玻璃管式的玻璃管不需要涂层，介电体直接水冷，冷却效果好，一般很少发生击穿放电现象。

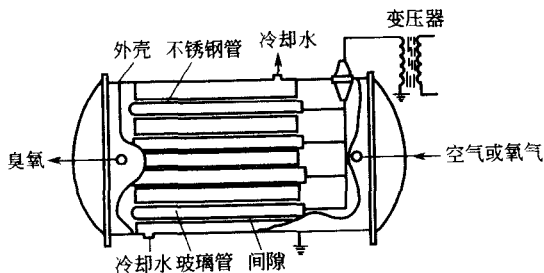


图 1-2 内玻璃管卧管式水冷却臭氧发生器示意

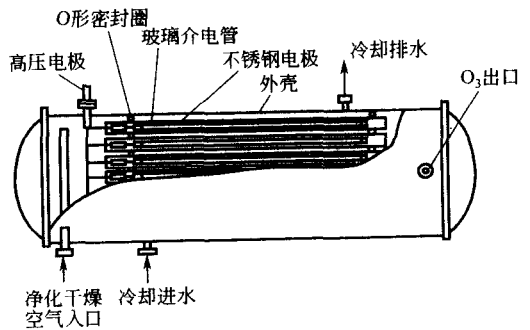


图 1-3 外玻璃管卧管式水冷却臭氧发生器示意

3. 立管式双液冷却臭氧发生器

该型装置（见图 1-4）利用水以及某种不导电的油作冷却剂之用，这就需要一种比较复杂的放电管设计。电晕元件系由三层环形套管组成；内管为一根金属管构成的地极；外面的高压电极是涂在玻璃介电管表面上的一层金属涂层。产生臭氧的电晕放电在内电极和玻璃管

之间发生。冷却水通过内部的金属管极流动，而冷却油沿外面的金属管极流动。换句话说，油是靠外部作末级散热用的油-水热交换器冷却。

4. 板式气冷却臭氧发生器

这种发生器虽属板式，但与奥托板式水冷却臭氧发生器有显著差异：板式气冷却臭氧发生器被设计成能在略微升高的压力下运行，而奥托板式水冷却臭氧发生器仅在略低于大气压下运行。板式水冷却臭氧发生器元件由气冷的铝制散热器、外涂了一层优质薄陶瓷介电材料的钢板电极、一块用以构成窄而均匀放电间隙的硅胶垫板、另一块带有进气孔和耐臭氧排气孔的陶瓷涂层钢板电极，以及另一只铝制散热器所组成。散热是靠强制空气对流通过挤压成型的铝制散热器，使元件能从两侧进行冷却来完成。

三、臭氧氧化的影响因素

1. pH 值

pH 值对臭氧氧化过程的影响主要表现在以下几个方面。

① 臭氧本身的氧化能力与 pH 值有关。事实上臭氧氧化反应中很重要的 $\text{HO}\cdot$ 自由基型反应是依靠臭氧分解以及由此而产生的 $\text{HO}\cdot$ ，而臭氧在水中的分解速度随着 pH 值的提高而加快。如果 pH 值提高 1 个单位，臭氧分解大约快 3 倍。在 pH 值为 9 时，一定臭氧氧化时间所释放的 $\text{HO}\cdot$ 大约比 pH 值为 8 时多 3 倍。

② 污水中有机物或无机物的物理化学性质与 pH 值有密切关系。

③ 臭氧吸收率与 pH 值有一定关系。国内一些学者研究指出，对于相同浓度染料废水，pH 值的不同使臭氧吸收率有显著的差别。总的来讲，碱性条件下的污染物去除率高于酸性条件。

④ pH 值在整个臭氧氧化过程中的变化，主要是在中性或碱性条件下，pH 值会随着氧化过程而呈下降趋势。其原因是有机物氧化成小分子有机酸或醛之类物质，使溶液 pH 值下降。

2. 臭氧投加量

臭氧投加量（倍数）对去除率起着重要的作用。在污染物浓度一定时，通常情况下随着臭氧投加量的增加污染物去除率加大。

试验表明，臭氧投加 $0\sim 5\text{mg/L}$ 时，废水中污染物的去除率随着臭氧量增加而很快增长。当臭氧投加倍数为废水浓度的 $0.75\sim 1.5$ 倍时，可达到很高的去除率。在处理高浓度原水时，要综合考虑并经试验把臭氧投加量控制在一个合适的数值，辅以其他处理工艺。一般来说，臭氧投加量不仅取决于水中有机物的性质，还与有机物和悬浮物浓度等因素有关。据报道，含酚废水在高浓度下易被臭氧分解，在浓度较低情况下则较难。酚浓度为 $300\sim 1200\text{mg/L}$ 时，臭氧投加量为理论值的 $1\sim 2$ 倍；酚浓度为 50mg/L 时，需要量是理论值的 3 倍；而酚浓度为 5mg/L 时则为 $5\sim 10$ 倍。

3. 有机物浓度

被处理水溶液中有机物的浓度较高时，它们与臭氧反应的化学势很高，一旦与臭氧接触便可发生化学反应。但在主体水溶液中发生化学反应时，其化学反应速率对被处理物质的去除速率影响不大，而主要受臭氧传质速率的影响。因此，成为扩散控制型化学反应。而且，不同的有机负荷有利于用不同的方法求其化学反应速率常数并进行比较。若化学反应速率较

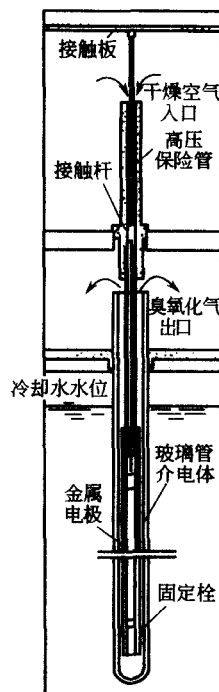


图 1-4 立管式臭氧发生器放电结构

慢，则臭氧向液相中的传质速率远大于臭氧与有机物及其氧化中间产物之间的化学反应速率，该过程成为化学反应控制型反应。

4. 搅拌速度

提高搅拌速度能使气液混合均匀，减小液膜阻力，增大气液比表面积，强化气液传质效果，有助于气液的接触和反应。特别是对于在液膜扩散控制区内的某些瞬时快速反应，提高搅拌强度能明显增加反应速率。但当搅拌强度增大到一定程度后，其对气体的分散效果和对有机物的去除效果的作用将趋于平缓。因此，过高的搅拌转速不仅是不必要的，而且还要增加能耗成本。

5. 接触反应柱高度

接触反应柱高度这一影响因素是通过扩散装置在水中的深度以及气泡大小反映出来的，它主要影响臭氧吸收率。臭氧在水中的溶解度比氧气大 13 倍，比空气大 25 倍，但是空气或氧气中制取的臭氧只占臭氧化气的 2%~4%（质量分数），因而能溶解于水的臭氧浓度难以超过几毫克每升。臭氧吸收率受扩散装置深度、臭氧气泡大小、液体温度、水中剩余臭氧浓度及臭氧化气臭氧浓度等因素的影响。气泡大小应控制在直径 2~3mm，这由扩散装置决定。

6. 溶液温度

提高反应溶液温度将使反应的活化能降低，有利于提高化学反应速率。但是，随温度的升高，臭氧的分解速度加快，溶解度降低，从而降低了液相中臭氧的浓度，减缓化学反应速度。同时，由于臭氧氧化有机物的反应是一个连串反应，在降解有机物的同时也要对其氧化中间产物进行深度氧化，因此温度过高将消耗液相中的臭氧，减缓目标有机物的降解速率。

7. 接触时间

处理时间对处理效果的影响十分显著，通臭氧时间越长，处理效果越好。但从经济角度考虑应选一个最佳处理时间。通常情况下，经 20min 石油类污染物去除率趋于平缓。资料表明，臭氧与酚、氰接触 10min 去除率趋于平缓，与硫化物接触 25min 去除率趋于平缓。

四、臭氧氧化的基本原理

臭氧是一种强氧化剂，在溶液中它可以和有机物以两种途径进行反应：①臭氧分子与有机物的直接反应；②部分臭氧分子分解后产生的自由基与有机物的间接反应。

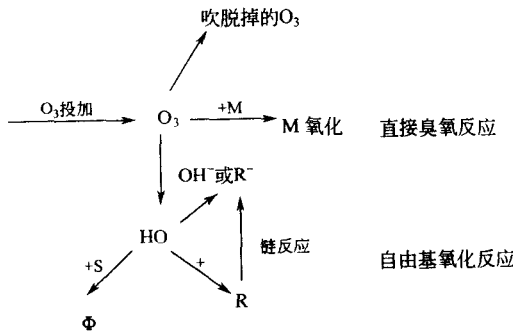


图 1-5 臭氧在水中可能引起的反应
M—水中杂质；S—自由基猝灭剂；Φ—自由基猝灭产物；R—有机物

在臭氧化过程中，臭氧与有机物之间主要是臭氧分子氧化有机物的直接反应。大量的研究结果证实臭氧是一种亲电试剂，在反应时它易于进攻有机物上电子云密度大的部位，与有机物发生亲电反应，所以臭氧化（直接反应）具有很强的选择性，它与有机物之间的反应活性与有机物上特定取代基有密切的关系。

水中臭氧的变化很复杂，迄今为止，人们一般认为，加入到水中的臭氧往往有三种去向，即单纯物理上的逸出、臭氧与水中溶质的氧化反应和臭氧的分解反应（包括各类自由基反应），如图 1-5 所示。在臭氧化过程

中，臭氧直接与水中某些杂质的氧化反应速度相当慢。在臭氧的脱色和除臭过程中，起主要作用的往往是臭氧的直接氧化反应，这主要是因为在水体中产生色度和臭味的往往是一些含

硫和偶氮类化合物，而臭氧对它们的反应选择活性较高。

臭氧在水中的分解行为较为复杂，它的分解机理会随着水体性质的不同而不同。Staehelin 等在前人工作的基础上，专门对臭氧在不同水体的分解行为做了较为详细的研究，并提出了相应的分解机理，如图 1-6 所示。由图可见，臭氧在水中的分解行为属于产自由基的链反应过程。其链引发的反应物主要有两类：一是水中 OH^- 与臭氧反应生成 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ ；二是水中杂质 M 引发臭氧分解产生另外一些自由基 (O_3^- 、 $\text{HO}_3\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$)。链反应的传递反应主要是通过杂质与 $\text{HO}\cdot$ 反应生成 O_2^- ，因为臭氧与 O_2^- 反应的速率要比 $\text{HO}\cdot$ 大得多，这样就进一步促进了臭氧的分解。因此虽然 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ 氧化反应的能力较弱，但它们能促进臭氧分解生成 $\text{HO}\cdot$ ，从而在整个氧化过程起到了及其重要的作用。

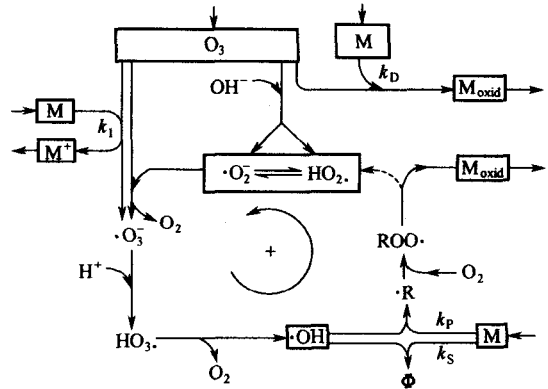


图 1-6 臭氧在水中的分解机理
M—水中杂质； k_D 、 k_P 、 k_S 、 k_1 —反应速率常数；
 M_{oxid} —氧化产物或氧化中间体

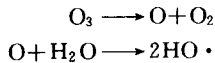
1. 臭氧氧化反应过程

臭氧与水中污染物的反应极为复杂，主要通过两条途径，即臭氧的直接反应和臭氧分解产生 $\text{HO}\cdot$ 的间接反应。两者比较，直接反应有选择性，速度慢；间接反应无选择性， $\text{HO}\cdot$ ($E^\ominus = 2.8\text{V}$) 电位高，反应能力强，速度快，可引发链反应，使许多有机物彻底降解。

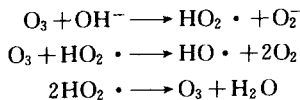
直接反应： 污染物 + $\text{O}_3 \longrightarrow$ 产物或中间物

间接反应： 污染物 + $\text{HO}\cdot \longrightarrow$ 产物或中间物

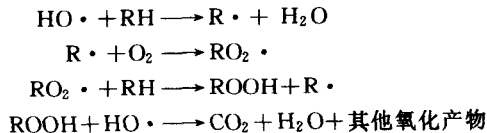
臭氧在水中可以发生下列反应。



在碱性介质中， O_3 可与 OH^- 反应，产生自由基的速度很快。



产生的 $\text{HO}\cdot$ 具有比 O_3 更强的氧化能力，能使有机物发生反应。



通过以上反应，可将废水中大分子有机物氧化为易生物降解的小分子化合物。按臭氧与有机物反应的难易程度，其氧化顺序为：链烯烃 > 胺 > 酚 > 多环芳烃 > 醇 > 醛 > 链烷烃。

2. 臭氧水处理过程的物理化学原理

臭氧水处理过程是一个气液两相反应，一般包括以下过程：①气相中臭氧向液相的传递；②挥发性污染物从液相向气相的逸出；③液相中臭氧与污染物的直接氧化反应；④液相中臭氧分解产生的各类自由基参与的间接氧化反应。与此相对应，臭氧去除水中污染物基本上是三方面共同作用的结果，可简单地用下式来表示。

$$\Delta S = \Delta X_{\text{吹脱}} + \Delta X_{\text{直接氧化反应}} + \Delta X_{\text{间接氧化反应}}$$

式中, ΔS 为污染物去除率 (多以 COD 或 TOC 表示); $\Delta X_{吹脱}$ 为挥发性污染物物理上的吹脱 (多以 COD 或 TOC 表示); $\Delta X_{直接氧化反应}$ 为臭氧的直接氧化反应 (多以 COD 或 TOC 表示); $\Delta X_{间接氧化反应}$ 为自由基的间接氧化反应 (多以 COD 或 TOC 表示)。

根据以上所述, 臭氧水处理的效果主要由下述因素决定: ①所处理水的水质, 即水体污染物的组成; ②污染物的挥发性, 即此物质的亨利常数 (H) 的大小; ③水中臭氧浓度的大小; ④气液相传质效果的好坏, 即反应器传质系数 (K_{La}) 的高低。以上各个因素中, 所要处理水的水质和水中污染物的反应活性与操作工艺无关, 但却是臭氧化处理过程中的最关键因素。不同的水质不但直接影响臭氧分解的情况和自由基氧化反应的可能性, 还会影响气液两相传质速率。水中臭氧浓度和气液两相传质速率直接与反应器的结构和操作工艺有关, 如气液流量比、臭氧化气体的加注方式等。

五、臭氧氧化在水处理中的应用

1. 氧化无机物

臭氧可将水中可溶性铁、锰离子氧化成三价铁、四价锰生成沉淀而去除; 氨氮被臭氧缓缓地氧化成 NO_3^- , 然后经生物硝化和代谢同化得以去除; 在存在氯化物的情况下, 氨可以经臭氧氧化降解为 N_2 , 同时 Br^- 被臭氧迅速氧化成 $HOBr$, 然后再与氨反应形成 N_2 和 Br^- , Br^- 再被臭氧氧化, 直到将氨全部去除; 氰化物经臭氧氧化后形成氰酸盐, 后者在酸性或碱性条件下都可水解而转化为氮化物; 无机硫化物易氧化生成单质硫, 并进一步氧化成 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 。

2. 氧化有机物

臭氧能氧化许多有机物, 如蛋白质、氨基酸、有机胺、链型不饱和化合物、芳香族、木质素、腐殖质等, 目前在水处理中, 采用 COD 和 BOD 作为测定这些有机物的指标, 臭氧在氧化这些有机物的过程中, 将生成一系列中间产物, 这些中间产物的 COD 和 BOD 值比原反应物还高。为了降低 COD 和 BOD, 必须投加足够的臭氧, 以使有机物彻底氧化, 才能转化为无机物, 因此单纯采用臭氧来氧化有机物一般不如生化处理来得经济。但在有机物浓度较低的水处理中, 例如废水的三级处理以及受到有机物污染水源的给水处理, 采用臭氧氧化法不仅可以有效地去除水中有机物, 且反应快, 设备体积小。尤其水中含有酚类化合物时, 臭氧处理能去除酚所产生的恶臭。其次对于难降解有机物, 微生物无法使其分解, 而臭氧却很容易氧化分解这些物质。水中有机物难降解的原因很多, 大致可分为两大类: 一类是对微生物有毒害作用; 另一类是化学结构稳定。臭氧除可将部分有机物直接分解氧化外, 还可将难生物降解的有机物转化为易于被微生物氧化的小分子, 消除或减弱它们的毒性, 提高废水的可生物降解性。国内外均有采用臭氧氧化处理焦化废水的试验研究报告。研究表明: 用臭氧氧化预处理焦化废水时臭氧的消耗量大并使废水可生化性降低, 这是由于臭氧的氧化能力强, 当难降解有机物为多环芳烃杂环化合物时, 臭氧能使环状物部分环或长链分子断裂变成小分子物质, 生成易于生物降解的物质从而提高废水可生化性。

3. 在循环冷却水处理中的应用

从 20 世纪 80 年代起, 臭氧氧化法处理冷却水的技术就在美国、日本和西欧的一些发达国家兴起。目前, 国内占绝对优势的循环水冷却法仍然是化学药剂处理法, 用这种方法处理的冷却水发现了一种对人体有毒害的革兰阴性病原体。随着环保法规的日益严格和完善, 化学药剂法受到限制。臭氧处理代替化学药剂法是循环冷却水处理的最佳选择, 因为与化学药剂法相比, 臭氧氧化法具有以下特点: ①能有效地控制微生物, 使循环水中的 COD 和 AOX 的浓度都抑制在很低的水平, 从而得到优良的水质; ②系统能在高浓缩倍数下运行, 可实现“零”排污, 节约水量, 比化学药剂法节约 $1/2 \sim 2/3$; ③系统内不会产生结垢现象, 同时, 系统中原来形成的垢也能被有效去除; ④对系统具有良好的缓蚀作用; ⑤适应 pH 值范围

宽；⑥运行费用大大低于化学药剂法。

臭氧在冷却水中的缓蚀与阻垢，是由于臭氧能在金属表面形成一层 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化膜，增加了金属的抗腐蚀性能，降低了腐蚀速度。另外，臭氧的强杀菌作用能有效地控制循环水中微生物的生长，减轻生物污垢及其引起的垢下腐蚀。臭氧不能直接氧化碳酸钙、硫酸钙等水垢成分，但能氧化垢层基质中的有机成分，使垢层变松、脱落，从而起到阻垢作用。刘天庆等采用超声和臭氧结合的方法，有效控制了循环冷却水中生物垢的生长，而且还可以移除 90% 以上已经形成的生物垢。梅塞尔集团威德可公司采用臭氧结合缓蚀剂和阻垢剂处理循环冷却水，可以抑制有机氯化物的生成，并使水中 COD 值保持在很低的水平，降低对碳钢的腐蚀速率。臭氧处理还能清除冷却塔上生长的藻类，并改善冷却水的透明度。

4. 在印染染料废水处理中的应用

印染染料废水含有高浓度的人工合成有机高分子染料，采用一般的物理化学或生物方法很难满足处理要求，而采用臭氧氧化法可取得良好的处理效果。一般来说，臭氧对直接染料、酸性染料、碱性染料、活性染料等亲水性染料的脱色速度较快，效果较好；对分散染料、还原染料、硫化染料等疏水性染料的脱色速度较慢，效果较差且臭氧用量大。

Saunders 等研究证明，在多种可溶性染料共存的废水中，染料对臭氧具有竞争作用，因此，为达到对某种染料期望的去除效果，必须增加臭氧的投加量。臭氧的氧化能力还取决于废水的臭氧化速度，30min 的氧化接触时间足以将水中 $3\sim 4\text{mmol/L}$ 的染料去除 50%。Lin, S. H 研究表明，对含低浓度染料的印染废水，臭氧氧化可以有效去除水的色度和浊度，但对含中等浓度和高浓度染料的印染废水，应用臭氧氧化加 PAC 絮凝处理，则可以强化臭氧处理效果。臭氧与絮凝过程联用可以将去除率提高到 70%，降低化学除色药剂费用 30%。德国 Ochtrup 水处理厂中，印染废水经臭氧化处理 12min 后，染料 COD 值降低 60%~80%，AOX 降低 60%，聚乙烯醇的浓度降低 50%，从而使此前不能通过生物降解的物质得以部分氧化，利于下一步的生物处理。某人造丝染色厂采用混凝—过滤—臭氧的流程，在 pH 值为 6.3、臭氧的投加量为 46g/m^3 时，脱色率达到 100%，BOD 去除率达到 96.7%。

用臭氧氧化法处理染料废水方面的研究也很活跃。张彭义等制备了两种高活性的催化剂 $\text{MnO}_2\text{-Fe-Ni-Urea}$ ，对初始 COD 约为 1500mg/L 的废水投加臭氧 0.82g/L ，COD 去除率大于 50%。离子色谱分析表明，吐氏酸的金属催化氧化产物为邻苯二甲酸等，中间产物为 2-氨基-1,4-苯醌等。吐氏酸经金属催化臭氧化后，可生化性大大提高。

王晓书、孔令任研究了直接耐晒大红 4BS、活性艳红 X-3B、活性黑 KN-B 三种偶氮水溶性染料臭氧化反应，染料脱色很快，且脱色率为 100%，但 COD 去除率只在 50% 左右，分析其原因是臭氧化有双键选择性，不易使之矿化至 CO_2 和 H_2O 。而光照加臭氧处理，降解速度比单独使用臭氧快得多，COD 去除率分别为 70%、64%、75%。

J. Sarasa 等采用臭氧+混凝工艺处理偶氮染料废水，这种废水含有大量苯胺基衍生物和偶氮化合物，其中很多属于 EEC 和 USEPA 前体衍生物，臭氧能有效去除偶氮染料废水中的这些前体衍生物，与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混凝工艺综合处理几乎能去除全部主要污染物，包括有机氮化物。

5. 含酚废水处理中的应用

炼焦制气工厂、煤气发生站、石油化工工厂等均排放含酚废水。由于废水中杂质很多，采用萃取结晶酚钠盐的方法通常很不经济，而生物方法仅适用于低浓度的含酚废水。张晖等曾用臭氧/紫外光 (O_3/UV) 法降解水中硝基苯酚，去除 TOC 效果超过臭氧单独处理。硝基苯酚的臭氧化最终有机产物包括甲酸和草酸，甲酸可以被继续氧化而分解为 CO_2 和 H_2O ，因此，单独使用臭氧，TOC 随着时间有一定的降低。但当甲酸逐渐消失，最终产物只剩草酸时，臭氧化反应几乎不能继续进行，TOC 不再降低。

某炼油厂让废水经过生物处理后再用臭氧处理, 酚可以由 0.38mg/L 降至 0.012mg/L, 臭氧的投加量为 20~40mg/L。

臭氧处理某炼焦厂废水(含酚小于 400mg/L, 甲醛小于 500mg/L), 含酚量降低了 98%, 而甲醛去除率为 48%。F. Javier Bnitez 等采用 O₃/UV 法处理食用橄榄油厂废水中的茶醛(一种酚类污染物), 接触时间为 60min, 茶醛几乎全部去除。Fernando 等采用 O₃/H₂O₂ 法和 O₃/UV 法处理橄榄油厂聚苯酚废水, 效率较高。

6. 在农药生产废水处理中的应用

臭氧可以有效去除废水中多种有机农药, 如有机氯农药、有机磷农药、有机氮农药、苯氯酸衍生物等。Steiner 曾将臭氧氧化法与活性污泥法联合使用处理含四种农药的有机废水, 可将其中的阿特拉津、氨基吡啶和米吐尔分别去除 96%、99%、98%。Legrini 采用了 O₃/UV 法处理废水, 经 60min 后, COD 去除了 99% 以上, 比单独使用臭氧更能有效去除废水中的有机农药污染物。刘喻旗等用臭氧氧化法处理黄磷废水, 去除率达到 99% 以上。罗东升对含有机氯及 COD 较高的敌敌畏农药废水进行臭氧催化氧化处理, COD 去除率高达 95.51%。

7. 在造纸废水处理中的应用

常规方法难以去除造纸废水中的有机氯化物、木质素和色素等。斯洛克斯和科特拉斯纸浆联合企业的亚硫酸盐强碱液以及木质磺酸水溶液的臭氧化试验表明, 臭氧可以氧化这些废水中所含的 70%~75% 有机物质, 木质素氧化为易被生物降解的衍生物。

C. E. Bremman 等利用圣·霄吉斯造纸公司的亚硫酸盐废液经臭氧处理后再加厌氧发酵生产甲烷, 使 COD 降低 34%, 产气量平均为 1760mg/L, CH₄/CO₂ 比率为 3:1。Gehring 采用 O₃/H₂O₂ 法处理, 对碱性废液中色度的去除率可达 85%。

8. 在含表面活性剂废水处理中的应用

表面活性剂很难生物降解, 当用臭氧氧化法处理氯化烷基苯磺酸钠以及烷基苯磺酸钠溶液时, 这些化合物可被分解破坏达 50%。废水采用铝酸钙进行初步处理, 再进行臭氧化, 效果更好, 这时臭氧化可去除 90% 氯化烷基苯磺酸钠、68% 的烷基苯磺酸钠, 并转换成易被生物降解的衍生物。处理列宁山多种金属联合企业的废水的结果表明, 当废水被起泡剂 HM-68(一种表面活性剂, 20~38mg/L) 污染时, 臭氧化速度与介质的 pH 值无关, 净化速度与臭氧化空气的浓度及接触时间有关。德国 Wedeco 公司用 O₃/UV 法处理含表面活性剂 NIT 的废水(浓度≈1000mg/L), COD 去除率为 41.8%, NIT 去除率为 97.9%, 出水 NIT 浓度低于欧洲标准的 20mg/L。

9. 在石油化工废水处理中的应用

臭氧处理石油化工废水效果良好, 含有 1mg/L 阿尔兰汽油、飞机用汽油 B100/BO 和机器油 MC-20 及 MK-8 的废水, 经臭氧化处理后可将含油量降至痕量, 并将其分子结构全部破坏, 这时的臭氧耗量为 9~15mg/L。含有汽油、煤油及燃料油 TC-110 的废水经臭氧化法除臭后, 可使其含量降低至 1/100, 得到完全澄清的溶液。莫斯科雅拉斯夫炼油厂经生化后的石油废水再用臭氧化法处理, 当臭氧耗氧量达到 2.5~3mg/L 时, 含油量则从 4~5mg/L 降至 0.2~0.4mg/L, 饱和烃、非饱和烃及芳香烃则被破坏 20%~30%。

臭氧氧化法除应用于上述范围外, 还可用于处理氨基蒽醌废水、电镀废水、含氮废水、食品加工废水、制革废水等多种工业废水。作为一种新型的工业废水处理方式, 也存在着一一些问题, 但臭氧氧化法的应用越来越广泛, 工艺类型越来越多, 正趋向于更加成熟的技术水平, 并期望有更加广阔的发展前景。

六、单独臭氧化水处理的缺陷

臭氧应用于水处理已有一个世纪。虽然其一直以高效且不会产生二次污染而著称, 但也

有着明显的缺点，主要表现为两点。第一，操作费用较高。除了臭氧发生器的造价和电耗外，往往还要配套相应的空气（或氧气）净化装置；另外，由于臭氧的强氧化性，臭氧处理单元对材质方面也有特殊要求，这些要求都直接或间接地提高了臭氧水处理工艺的投资和操作费用。第二，随着人们使用臭氧经验的不断积累，又发现了臭氧的另一个问题，即臭氧虽然具有极强的氧化性，但它的氧化活性却具有很高的选择性，使得臭氧在水处理过程中很难彻底去除水中的 TOC 和 COD。对于第一个问题，随着人们制造臭氧水平的提高而正不断地得到克服。如在 20 世纪 60 年代，发生管单管臭氧的产量为 5g/h，到 70 年代时，单管产量已提高到了 50g/h，而 90 年代初，单管臭氧的产量已达到了 80g/h，并且每小时的电耗仅有 0.67kW。虽然很难准确地确定臭氧水处理工艺整体费用，但已有资料报道表明，由臭氧处理单元带来的好处，跟常规水处理工艺相比，常常可以节省费用。对于第二个问题，即臭氧氧化活性的选择性，几乎每一类物质都有臭氧无法降解的化合物。同时，随着臭氧氧化工艺使用的不断普及，人们注意到臭氧氧化过程中会产生一些副产物，有的甚至具有更大的毒性。常见臭氧氧化作用的副产物如图 1-7 所示。所以臭氧氧化过程有时不但没有起到应有的作用，反而会带来某些副作用，如产生溴酸、乙二醛等物质。

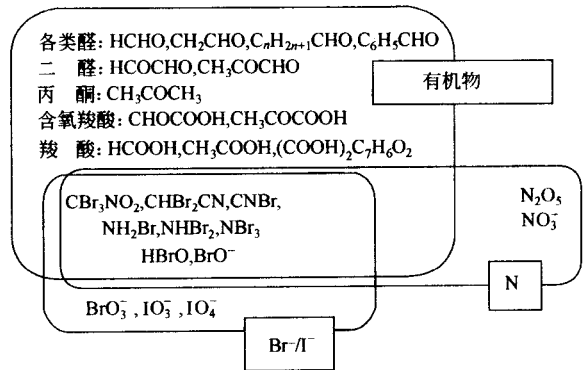


图 1-7 常见臭氧氧化作用的副产物

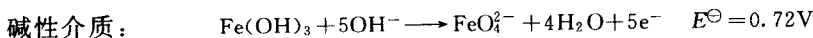
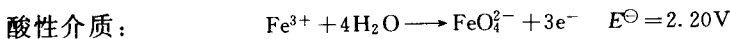
注：圆角方框内物质为臭氧氧化副产物；长方形内为原物质。

针对臭氧的这种缺陷，于是人们对臭氧水处理做了很大的改进，这其中可以分为两类：第一，臭氧与其他常规水处理单元相结合（见第四章）；第二，臭氧处理单元自身的改进。

第二节 高铁氧化

一、概述

高铁酸盐作为一种非氯型高效多功能水处理剂，在水处理领域具有广泛的用途。高铁酸盐是一种氧化能力极强的六价铁化合物，其溶液呈深紫色，无论在酸性或碱性介质中均表现出极强的氧化性，常用的高铁酸盐有高铁酸钾（ K_2FeO_4 ）和高铁酸钠（ Na_2FeO_4 ）两种。高铁酸盐的氧化还原电位如下。



由于高铁酸根（ FeO_4^{2-} ）在水溶液中所具有的强氧化性，使得其在废水处理中呈现出某些特殊的功能：①在水中可以氧化去除其中的部分有机或无机污染物；②具有高效快速的杀菌消毒作用，无毒、无污染、无刺激性，其效率优于氯气，且不产生二次污染，不引入有害元素；③在氧化还原过程中新生成的 Fe^{3+} 是优良的絮凝剂或助凝剂；④其氧化还原产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 还具有高度的吸附活性，对水中的污染物去除具有协同效果；⑤具有去除水中腐殖质、脱色、除臭等效能。

由于集氧化、絮凝、杀毒等效能于一身，且无毒副作用，因此高铁酸盐作为水处理药剂具有重要的应用价值。此外，它还可用作某些有机合成中的氧化剂、绿色电源的正极活性材料等。

二、高铁在水溶液中的稳定性

K_2FeO_4 在酸、碱介质中均有强氧化性，相应的标准电极电位分别为 2.20V 和 0.72V，正是由于从 K_2FeO_4 的强氧化性及其在水溶液中的不稳定性， K_2FeO_4 在酸、碱溶液中的分解反应式如下。

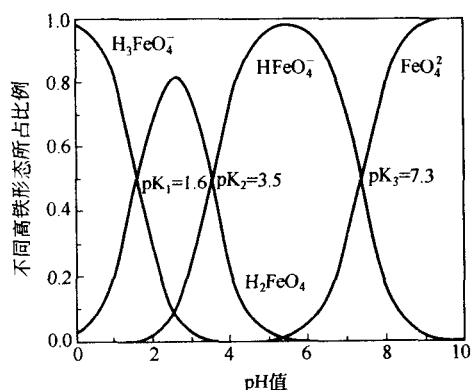
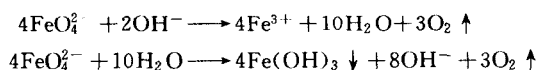
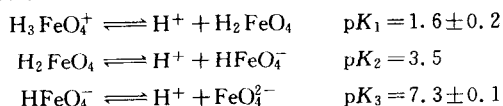


图 1-8 Fe(VI) 在整个 pH 值范围内的存在形式

事实上，Fe(VI) 在不同的酸碱环境中会以不同的形式存在。1985 年，Carr 研究了 Fe(VI) 在 0.2mol/L 的磷酸盐缓冲溶液中的光谱性质和动力学特性与溶液 pH 值的关系，认为 Fe(VI) 至少存在两种不稳定的质子化形态—— H_2FeO_4 和 $HFeO_4^-$ 。1996 年，Rush 在 0.025mol/L 磷酸盐-乙酸盐缓冲溶液中进行了相似的研究，认为 Fe(VI) 在整个 pH 值范围内存在三种质子化形态，如图 1-8 和下式所示。在中性和碱性条件下，Fe(VI) 主要以 $HFeO_4^-$ 和 FeO_4^{2-} 形式存在。由于 Fe(VI) 在酸性溶液中很不稳定，很快分解为 Fe^{3+} 并放出 O_2 ，而在碱性环境中相对稳定一些，所以学者们主要研究 K_2FeO_4

在中性或碱性溶液中的稳定性。



人们在 19 世纪末就开始对 K_2FeO_4 的稳定性进行研究，影响 K_2FeO_4 在水溶液中稳定性的因素不外乎温度、溶液的碱度、 K_2FeO_4 的浓度、光以及在溶液中添加的一些盐类等。

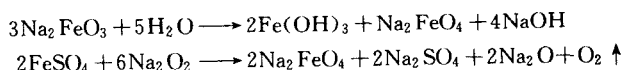
三、高铁酸盐的制备

高铁酸盐的形态主要包括 Fe(III)、Fe(IV)、Fe(V)、Fe(VI) 等几种存在形式，其中在机理方面研究最多的是 Fe(VI) 化合物。Fe(VI) 高铁酸盐的制备工艺可分为干法、湿法、电解法三种。

1. 干法——高温固相（熔融）反应法

高铁酸盐的干法制备工艺是指，通过具有氧化性或高温下可分解成具有氧化性物质的化合物与含铁化合物或铁单质，在苛性碱存在条件下，以硝酸盐、亚硝酸盐、过氧化物等为氧化剂发生高温固相（或熔融相）反应，来制备高铁酸盐的方法。干法是最早发现六价高铁酸盐的方法。

干法工艺不论是采用硝酸盐、亚硝酸盐或过氧化物作为氧化剂，其反应机理多认为是经烧结后的反应产物生成了四价铁的铁酸盐；其溶于水后发生歧化反应生成了六价的高铁酸盐及三价铁的水合氧化物，但也有人认为是在熔融反应直接生成了 Na_2FeO_4 ，如下述反应所示。



干法工艺的特点是：产品批量可以较大，设备的时空效率较高，高铁收率和转化率较高；但反应温度较高，且可能有苛性碱存在或生成，使反应容器腐蚀严重；直接烧制产品的纯度较低，需经后续提纯处理。