

第 17 章

臭氧应用专述 高级氧化中的应用

17.1 二噁英的分解

17.1.1 二噁英简介

二噁英类是多氯二苯并对二噁英类、多氯二苯并呋喃类、共面多氯联苯类（以下分别为“PCDDs”、“PCDFs”、“Co-PCBs”）的总称。二噁英类中有很多同系物异构体，毒性各不相同，一般均换算成毒性最高的 2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英（以下称 2,3,7,8-TCDD）的等量毒性值来表示其浓度。二噁英类的结构图如图 17-1 所示。

众所周知，二噁英类具致癌性（促进作用）、促畸形性、使内分泌紊乱作用等强烈毒性。已判明日本二噁英类的排出源大半来自焚烧设施¹⁾，多存在于煤尘、飞灰等焚烧残渣中，最终送入填埋处理厂。

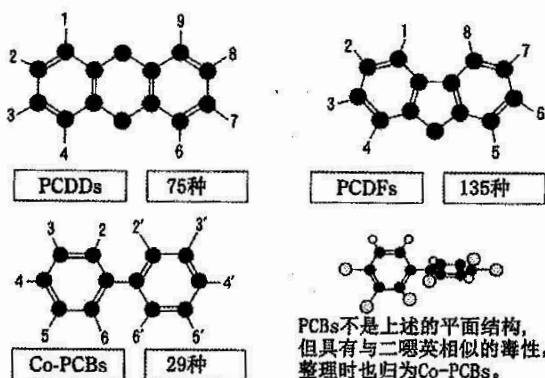


图 17-1 二噁英类结构图

17.1.2 化学分解法在二噁英分解上的应用

(一) 二噁英的分解技术

二噁英是疏水性很强的物质，以往认为，在各种排水等排向环境中的比例应非常少。但近年的调查表明，因水中存在共存物质，发生了高浓度的二噁英类溶入水中，而释放到环境中，造成非常严重的问题。故急需水中二噁英类的分解处理技术。

水处理设施中，对付二噁英类最先进的是废弃物最终处理厂的渗出水处理设施。对渗出水中二噁英类的分解技术已达到实用水准的是化学分解法²⁾。化学分解法中包括高级氧化法等。以 2,3,7,8-TCDD 为例，用高级氧化法分解二噁英类的原理图如图 17-2。高级氧化法如配用臭氧、紫外线或氧化剂，使之产生强氧化力的羟基自由基，从而分解二噁英类。在用紫外线的化学分解法中，因光化学分解反应，也同时发生了去氯等分解反应。

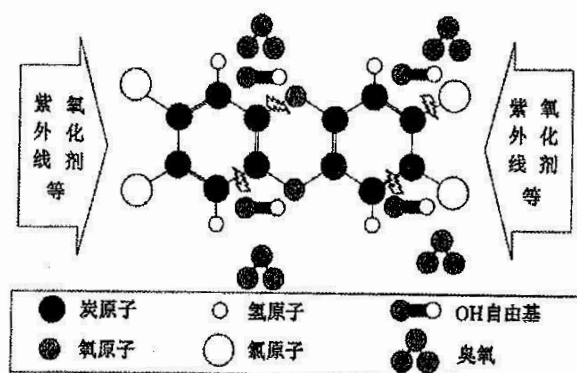


图 17-2 高级氧化法分解二噁英类原理图

(二) 化学分解法分解二噁英类的效果

以往的二噁英分解装置大多以填埋渗出水处理设施为对象，但排放水中也含有二噁英类，而化学分解法则对任何排水中的二噁英类，基本都能分解处理。这里介绍配用臭氧与紫外线方式（图 17-3 为基本流程）分解处理二噁英类的三个代表性事例，如表 17-1 所示。

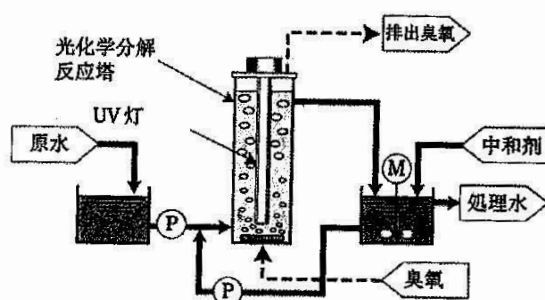


图 17-3 基本流程

原水中的二噁英类浓度为 $9 \sim 2600000 \text{ pg-TEQ/l}$ ，范围很广，但不管何种情况基本能将二噁英类除去。

处理渗出水及洗烟排水的臭氧浓度为 80 g/Nm^3 ，处理环境水的臭氧浓度为 50 g/Nm^3 。在分解二噁英类时，最好使用配有 PSA 氧原料臭氧发生装置的高浓度臭氧。对处理水的臭氧注入率大致为 $50 \sim 100 \text{ mg/l}$ ，因处理对象水所含有机物的耗臭氧等条件而不同。

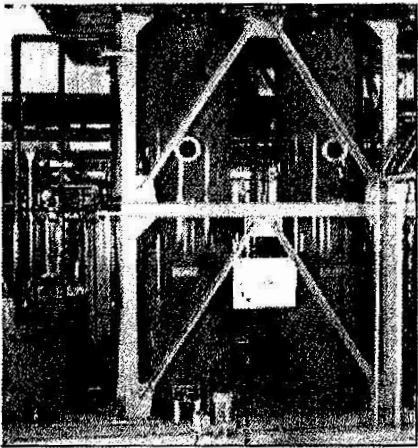
即使原水中二噁英类的浓度非常高，如洗烟排水例中所示，也可在无预处理下高效分解二噁英类。但在含各种污浊成分的排水中，分解处理二噁英类，则需让臭氧与紫外线等发挥有效作用，为此，最好对耗臭氧的 COD 成分及影响紫外线透过性的 SS 成分等预处理以先行适当处理。

表 17-1 光化学分解实验与处理结果 (单位 pg-TEQ/l)

测定项目	填埋渗出水		洗烟排水		环境水	
	原水	处理水	原水	处理水	原水	处理水
T4CDDs	N. D.	N. D.	13 000	N. D.	1.4	N. D.
P5CDDs	0.6	N. D.	110 000	N. D.	20	N. D.
H6CDDs	1.7	N. D.	200 000	N. D.	13	N. D.
H7CDDs	1.2	N. D.	6 100	0.033	5.6	N. D.
O8CDD	0.33	0.0027	10 000	0.0079	0.072	0.00017
T4CDFs	0.056	N. D.	6 100	N. D.	0.85	N. D.
P5CDFs	1.5	N. D.	690 000	0.64	30	N. D.
H6CDFs	2.7	N. D.	1 300 000	0.75	94	N. D.
H7CDFs	0.78	N. D.	200 000	0.081	22	0.012
O8CDF	0.087	N. D.	22 000	0.0086	0.15	0.000088
Co-PCBs	—	—	24 000	0.80	7.3	0.0016
总 DXNs	9.0	0.0027	2 600 000	2.3	190	0.014
DXNs 去除率	99.97%		99.9999%		99.99%	

(三) 适用例

日本二噁英类的主要发生源为废弃物焚烧设施,所产生的二噁英类多存在于焚烧灰中。而含有二噁英类的焚烧灰会送入最终处理厂。最终处理厂产生的渗出水又经渗出处处理设施放流至河川、湖、沼、海域等环境中。因此,渗出水处理设施是保护水系不受二噁英类侵害的“最后的堡垒”,1998年,日本第一个二噁英类分解装置(照片 17-1)在渗出水处理设施中开始运行,至今(2002年)已设置约 20 台。在水处理设施中加装二噁英类分解装置时,须设置在流程中适宜的位置。渗出水处理设施的适用例如图 17-4 所示。



照片 17-1 二噁英类分解装置

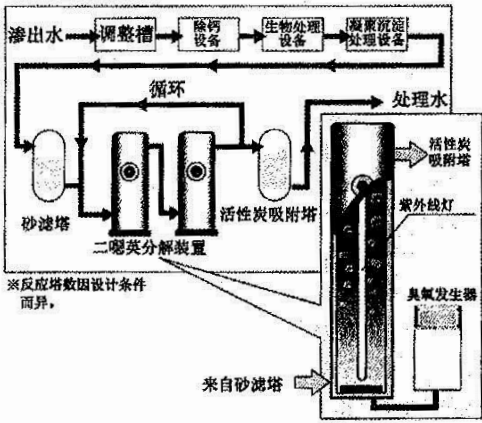


图 17-4 二噁英类分解装置适用例

除处理最终处理厂渗出水外,还可用于处理在修复被废弃物或 PCB 污染场所时所生成渗出水、地下水中含有的二噁英类。有时洗烟排水中会含高浓度的二噁英类,故也有用于处理

这些二噁英类分解装置的适用例。

17.1.3 臭氧应用的课题与今后的发展

历来将各种排水处理的重点均放在保护人类健康上，今后考虑要在此基础上，进行以保护自然生态系统的化学物质管理，并进行“相关生态系统保护的水质目标设定”。为此将很有可能需要对 POPs（残留性有机污染物质）、环境激素等至今尚有限定化学物质的处理，针对这些相应技术的要求，认为用高级氧化法等化学分解法处理有害化学物质将得到推广，今后水处理领域将提高臭氧的应用需求。

17.2 地下水、土壤污染中挥发性有机氯化化合物的分解

17.2.1 以往处理污染物质的方法³⁾

近年来发现市街区或工厂旧址、填埋处理地等已受重金属、挥发性有机氯化化合物（三氯乙烯（TCE）、四氯乙烯（PCE）及其分解物等）的污染，且已造成危害。

这类挥发性有机氯化化合物对人体有害，三氯乙烯、四氯乙烯会损伤肝、肾，并对中枢神经有损伤，还具致癌性。

现在，作为受有机氯化化合物污染的地下水及土壤的修复技术，地下水的扬水、曝气、活性炭处理法及土壤气体抽吸去除法得到了广泛应用。此外，也有利用微生物、植物、动物等生物机能修复受污染环境的技术，但问题尚多，还不能算是根本的解决对策。表 17-2 中总结其问题点。

表 17-2 地下水、土壤中的挥发性有机氯化物污染净化技术的问题点

处理方法	问题点
曝气法	• 会污染空气 • 很难有效去除低浓度的污染物质
活性炭吸附处理法	• 会受共存污浊物质的影响 • 吸附的污染物质的处理
微生物处理法	• 因分解物有毒性，难以长时间保持分解状态

此外，正在探讨用化学氧化分解，以分解、去除这些挥发性有机氯化化合物的方法。氧化分解中有臭氧、过氧化氢、紫外线及组合处理等，但还未从定量上明确其有效性。四氯乙烯是挥发性有机氯化化合物中污染频率最高的，于是探讨了用臭氧的高级氧化对其进行分解处理。

17.2.2 挥发性有机氯化化合物的臭氧处理与高级氧化处理

以调整自来水中的四氯乙烯至所定浓度为目标,按图 17-5 所示的流程,在表 17-3 所示的条件下进行了臭氧+紫外线处理。在配用过氧化氢处理时,则在将处理之初,往贮水槽中加入了所定浓度的过氧化氢。各分解实验结果如图 17-6 所示。

单曝气几乎无法去除四氯乙烯,但单臭氧处理,可使四氯乙烯氧化分解,降低其浓度。此外,相比单臭氧处理,高级氧化处理[臭氧+紫外线(UV)、臭氧+紫外线(UV)+过氧化氢处理]的氧化分解更快。可以认为,这是高级氧化处理生成的 OH 自由基的效果。OH 自由基拥有比臭氧更高的氧化还原电位,可将有机化合物分解成二氧化碳和水。而经紫外线处理,还会发生有机氯化化合物的去氯分解,因此用高级氧化处理有机氯化化合物是比较有效的。

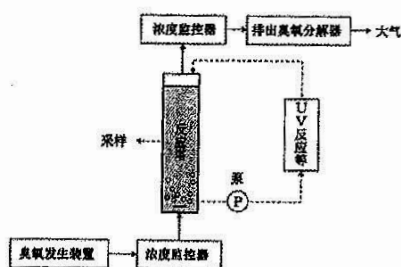


图 17-5 实验处理流程

表 17-3 实验条件

臭氧气体流量	0.5~2[l/min(N)]
臭氧气体浓度	12~60[mg/l(N)]
处理水量	10 [l]
UV 装置	TE900

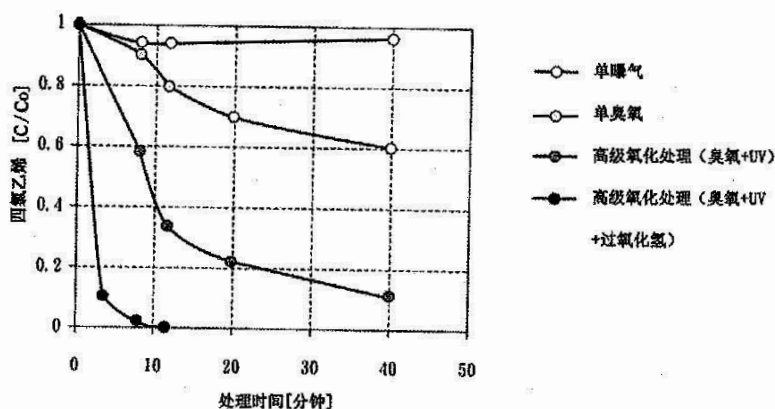


图 17-6 四氯乙烯的分解实验结果

17.2.3 实际装置处理实例（德国 WEDECO 公司）

下面所示的是在地下水处理的应用实例。图 17-7 为设备流程,表 17-4 为处理条件。处理结果为,流入水的总氯化碳浓度(三氯乙烯+四氯乙烯+均二氯乙烯)1800~2000 $\mu\text{g/l}$,处理出口的浓度约为 20 $\mu\text{g/l}$,处理值良好。

此外，三氯乙烯、四氯乙烯的分解物——1,1-二氯乙烷是饱和氯化碳氢化合物，单臭氧氧化难以将其去除，而高级氧化处理可将其大部分分解去除（最多可去除 66%）。图 17-8 是集装箱型高级氧化处理设备装置概要。

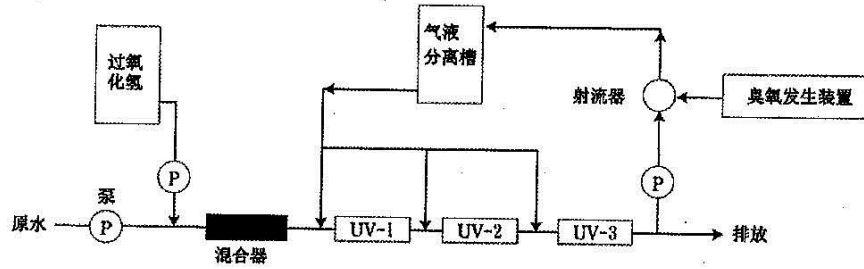


图 17-7 设备流程

表 17-4 处理条件

处理方式	高级氧化处理（臭氧+UV）
处理水量	160 [m ³ /h]
UV 量	12 [kWh/m ³]
臭氧量	100 [g/m ³]

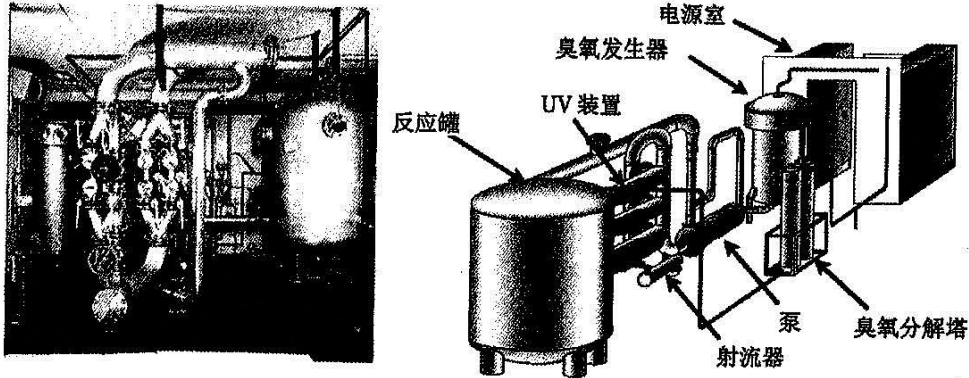


图 17-8 集装箱型高级氧化处理设备装置概要

上已所述，经高级氧化处理生成的 OH 自由基，拥有非常高的氧化还原电位，是解决去除难降解性物质及 COD 等环境问题的有效手段之一。

17.3 农药分解

17.3.1 概要

农药的种类很多,既有臭氧处理即可迅速分解的,也有高级氧化处理才有效的。其化学结构虽可作为农药分类的参考,但与臭氧分子的反应性取决于所起反应的部位,故即便是同一类的农药,也会有与臭氧分子反应性大相径庭的状况。

至今已对各类农药进行其分解性的探讨。本节仅介绍其中几种,有的详述也已发表⁴⁻⁶⁾可以从中参考。

17.3.2 农药高级氧化处理

Roche 等⁷⁾对 11 种农药加入去氯的自来水中(碱度 240mg/l, TOC 2mg/l, pH8.3)进行臭氧/过氧化氢处理。对象农药为图 17-9 所示,实验结果见表 17-5。尿素系除草剂异丙隆、氨基甲酸盐系除草剂,三嗪系除草剂特丁净,有机磷系除草剂马拉硫磷及甲基对硫磷,有机氯系杀虫剂氯甲桥萘在臭氧注入率 1mg/l 时可去除 95%以上。而同样注入率的臭氧处理,异丙隆,特丁净,涕灭威则 99%以上被分解,此时,马拉硫磷,甲基对硫磷,氯甲桥萘被分解各为 70.9%、75%和 93%。以上六种具有与臭氧分子高反应性的部位(氨基、硫黄、碳双键),可以认为是与臭氧分子的反应为主。尿素系除草剂利谷隆去除 98%需 3mg/l 臭氧注入率,三嗪系除草剂的阿特拉津于臭氧注入率 5mg/l 时可去除 95%。其余 3 种为有机氯系杀虫剂 α -桥硫烷、六氯代苯、林丹,随臭氧注入率增加而去除率提高,当臭氧注入率 5mg/l 时,去除率为 50%以下。这些结果说明,有机氯系杀虫剂并不具有与臭氧分子高反应性的部位,则必须通过紫外线照射进行 C-Cl 键的去氯操作。

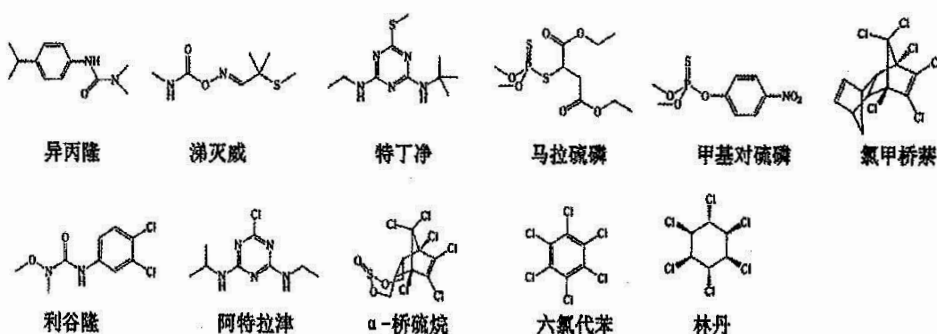


图 17-9 对象农药的结构⁷⁾

本文摘自《臭氧技术手册》 【修订版】原著〔日〕臭氧协会 津野 洋
翻译 方荣楠
主审 李汉忠 王占生