

高级氧化技术研究现状及其发展趋势

白敏茵¹, 冷宏^{2,3}, 张启岳⁴, 毛首蕾^{1,3}, 李超群^{1,3}

1. 大连海事大学环境工程研究所, 辽宁大连 116026
2. 大连大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116622
3. 大连博羽环保技术开发有限公司, 辽宁大连 116026
4. 大连海洋大学海洋与土木工程学院, 辽宁大连 116023

摘要 中国面临环境保护的重大压力,高级氧化技术(AOT)是解决环境污染的理想绿色技术,而高级氧化技术是指·OH制备以及诱发一系列的攻击污染物及微生物反应,从源头上解决了治理污染过程中再污染的问题。高级氧化技术规模制备·OH是其标志性核心关键问题。基于此,学术界进行了一系列羟基自由基制备研究工作。本文介绍了在水中制备·OH的方法,主要介绍 O_3/H_2O_2 、 O_3/UV 、 H_2O_2/UV 、Fenton、光催化氧化、电子辐射和水激励等方法;也介绍了在气体中制备·OH的方法,主要有脉冲电晕放电法、电子束和强电离放电法等。强电离放电法有望同时解决在水、气中规模制备·OH过程中存在的问题。

关键词 高级氧化技术;羟基自由基;·OH制备;污染治理

中图分类号 X505

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.35.013

Application, Experimentation, and Development Tendency of Advanced Oxidation Processes

BAI Mindi¹, LENG Hong^{2,3}, ZHANG Qiyue⁴, MAO Shoulei^{1,3}, LI Chaoqun^{1,3}

1. Environmental Engineering Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning Province, China
2. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, Liaoning Province, China
3. Dalian Boyu Environmental Technology Corporation, Dalian 116026, Liaoning Province, China
4. College of Ocean and Civil Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, Liaoning Province, China

Abstract China is facing the significant pressure of environmental protection; Advanced Oxidation Technology (AOT) is an ideal green technology that could well solve the problem involving environmental pollution. AOT refers to the preparation of hydroxyl ($\cdot OH$) radicals, inducing a series of reactions with $\cdot OH$ radicals that attacks pollutants and microorganism, therefore AOP is able to thoroughly solve the re-pollution problem in the process of pollution treatment at the source. Since the producing $\cdot OH$ radicals with a large scale is a key technology in the study of AOT, many scholars have done a series of studies on the $\cdot OH$ radicals preparation. The major methods of producing $\cdot OH$ radicals in water, including O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , Fenton, photocatalytic oxidation, electronic radiation, and water excited, are introduced. The methods of producing $\cdot OH$ radicals method by air discharge, such as pulse corona, electron beam, and strong ionization discharge are also presented. The strong ionization discharge method could solve the problem producing $\cdot OH$ radicals with large scale in the water or in the gas.

Keywords AOT; $\cdot OH$ radicals; $\cdot OH$ preparation; pollution control

0 引言

进入 21 世纪,中国环境问题仍然十分突出,已经严重地制约中国的经济发展和人民生活水平的提高,其中有毒有机

物对环境污染非常严重,这类污染物具有排放量大、污染面广和难以降解的特点。对这些污染的控制一直是环保工作者努力探索的课题,尽管已研究开发了一系列工艺来处理这些

收稿日期:2011-06-03;修回日期:2011-12-08

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2008AA06Z317);国家自然科学基金项目(50778028)

作者简介:白敏茵,教授,研究方向为气体电离放电、等离子体环境工程,电子信箱:mindibai@163.com

有毒有机污染物,但从总体上说这些处理工艺还不十分令人满意,不能有效地将这些有毒有机污染物彻底无害化。在人类面临严重环境危机,甚至威胁着生存时,1976年 Hoigne 等^[1]、2000年 Anastas 等^[2]及 2002年梁文平等^[3]分别提出绿色化学、高级氧化技术概念,这个概念是指产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及发生一系列的 $\cdot\text{OH}$ 链反应,攻击水中有机污染物,直至降解为水、二氧化碳和微量无机盐,实现零污染、零污染物排放。2002年钟理等^[4]提出将高级氧化技术从水处理扩展到气体污染处理的设想。2007年白敏苒等^[5]、2008年 Bai 等^[6]以及 2009年潘巧媛等^[7]进行了气体羟基自由基制取及其在脱硫脱硝研究中取得成功,验证了钟理等人的设想。国内研究者在研究解决环境污染时不能继续跟踪国外的研究路线,应走低消耗、高效益、零污染、零废物排放的高级氧化技术路线。可见,研究一种遵循绿色化学 12 条原则和先进氧化技术,符合发展中国家需求的理想方法,将成为急待解决的研究课题^[8]。

高级氧化技术从源头上解决了污染治理过程中的环境再污染问题,是首选的理想方法^[9]。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化能力极强(氧化电位 2.80V),与氟的氧化力几乎相当,是一种无选择进攻性最强的物质^[10-11]。由于 $\cdot\text{OH}$ 属于游离基反应,具有非常高的化学反应速率常数($10^7-10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$),比化学反应速率常数高出 7 个数量级以上,由于反应速度极快,可在 1—10s 内完成生化整个反应^[12],极大缩减了治理污染的工艺流程和大幅度减少设备。高级氧化技术是在不断提高 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率及应用效率的基础上发展起来的。

由于绿色高级氧化技术具有独特的优势及巨大的潜在应用前景,引起国际学术界和企业界重视,并进行了大量的 $\cdot\text{OH}$ 制备研究工作^[13-16]。 $\cdot\text{OH}$ 制备要根据高级氧化技术在环境工程上治理对象不同而有所不同,这是由于 $\cdot\text{OH}$ 存在寿命极短(10ns 左右),所以 $\cdot\text{OH}$ 制备及其污染治理需在同一时刻进行。即一边 $\cdot\text{OH}$ 产生一边进行治理。根据待治理对象的物质形态分水、气 2 种,而 $\cdot\text{OH}$ 制取也相应将分成水、气 2 种模式制取。

1 高级氧化技术及其特性

高级(先进)氧化技术(方法或流程,Advanced Oxidation Technology, AOT 或 AOP)是指产生 $\cdot\text{OH}$ 过程及产生 $\cdot\text{OH}$ 诱发一系列的 $\cdot\text{OH}$ 链反应, $\cdot\text{OH}$ 攻击水中各种污染物及微生物,直致降解为 CO_2 、 H_2O 及无机盐,从根本上解决环境污染问题,实现零环境污染、零污染物排放。高级氧化技术是在不断提高 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率和应用效率的基础上发展起来的^[8]。由于高级氧化工艺具有氧化性强、操作条件易于控制的优点,引起世界各国重视,并相继开展了该方向的研究与开发工作。

羟基自由基是一种天然净化污染物的物质,也是一种强氧化剂,具有极强的净化人为形成污染物的功能,能将低层大气里的污染物转化为无害或者危害较小的化合物,起着净

化作用,有助于重建同温层的臭氧层;能清除大气中 NO 、 SO_2 、 CH_4 和其他一些有害物质;能攻击水中各种有机污染物和微小生物,将其降解为 CO_2 、 H_2O 及微量无机盐。可见, $\cdot\text{OH}$ 能从根本上解决环境污染问题,实现零环境污染、零废物排放。 $\cdot\text{OH}$ 的主要特性如下。

(1) $\cdot\text{OH}$ 的无选择性

$\cdot\text{OH}$ 的标准电极电位与其他强氧化剂的比较如表 1 所示^[17]。由表 1 可知,羟基自由基比其他一些常用的强氧化剂具有更高的氧化电极电位,因此, $\cdot\text{OH}$ 是一种强氧化剂,并具有广谱性、无选择性。

表 1 各种氧化剂的氧化电极电位

Table 1 Oxidation electrode potential of oxidant

氧化剂	方程式	氧化电极电位/V
$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{OH}+\text{H}^++\text{e}=\text{H}_2\text{O}$	2.8
臭氧	$\text{O}_3+2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	2.07
过氧化氢	$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	1.77
高锰酸根	$\text{MnO}_4^-+8\text{H}^++5\text{e}=\text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$	1.52
二氧化氯	$\text{ClO}_2+\text{e}=\text{Cl}^++\text{O}_2$	1.50
氯气	$\text{Cl}_2+2\text{e}=2\text{Cl}^-$	1.30

(2) $\cdot\text{OH}$ 的化学反应速率极快

$\cdot\text{OH}$ 参加的反应参与的化学反应二级速率常数如表 2 所示^[18]。由于 $\cdot\text{OH}$ 参加的反应属于游离基反应,对 C—H、C—C 键的有机物质,反应速率常数大多在 $10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 以上,达到扩散速率极限值($10^{10}\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$),比臭氧反应速率常数高出 7 个数量级。

表 2 $\cdot\text{OH}$ 反应的二级速率常数

Table 2 Constant of $\cdot\text{OH}$ reaction secondary rate

化合物	pH 值	反应速率常数/ $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	化合物	pH 值	反应速率常数/ $(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Fe^{2+}	2.1	2.5×10^8	鸟嘌呤	—	1.0×10^{10}
H_2O_2	7.0	4.5×10^7	血红蛋白	—	3.6×10^{10}
腺嘌呤	7.4	3.0×10^9	甲醇	7.0	4.7×10^8
苯甲酸	3.0	4.3×10^9	酚	7.0	4.2×10^9
胞嘧啶	7.0	2.9×10^9	核糖核酸酶	—	1.9×10^{10}
脱氧核糖	—	1.9×10^9	核糖	7.0	1.2×10^9
乙酸	7.0	7.2×10^8	葡萄糖	7.0	1.0×10^9

(3) $\cdot\text{OH}$ 形成及反应时间极快

电离放电 $\cdot\text{OH}$ 形成和作用时间如表 3 所示^[18]。由表可知:形成 $\cdot\text{OH}$ 时间约为 10^{-14}s ; $\cdot\text{OH}$ 的反应时间约为 1s; $\cdot\text{OH}$ 的生物化学反应过程为 1—10s。

表 3 电离放电·OH 形成和作用时间

Table 3 ·OH formation and actuation duration by ionization electric discharge

反应时间/s	反应过程
物理阶段	
10 ⁻¹⁷ —10 ⁻¹⁶	电离: O ₂ → O ₂ ⁺ +e, H ₂ O → H ₂ O ⁺ +e
10 ⁻¹⁵	激发: H ₂ O → H ₂ O [*] , O ₂ → O ₂ [*]
10 ⁻¹⁴	离子-分子反应: H ₂ O ⁺ +H ₂ O → H ₃ O ⁺ +·OH
10 ⁻¹⁴	激发分解: H ₂ O [*] → H·+·OH
10 ⁻¹²	水合电子形成: H ₂ O+e → e _{aq} ⁻
化学反应阶段	
10 ⁻¹⁰ —10 ⁻³	·OH、H·、e _{aq} ⁻ 与生物分子、有机物进行反应
10 ⁻⁷	水合电子解离时间: e _{aq} ⁻ → H·+OH ⁻
10 ⁻⁷	自由基扩散和均匀分布时间
1.0	自由基及其参与的化学反应完全结束
1.0—10	生化反应过程

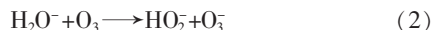
(4) 剩余的·OH 最终分解成无毒害的 H₂O、CO₂ 和微量无机盐。·OH 一旦形成, 会诱发一系列的自由基链反应, 对污染物、微生物的破坏作用达到完全或接近完全破坏, 最终降解为 CO₂、H₂O 和微量无机盐, 不存在有害有毒的残留物, 实现零污染、零废物排放。

2 水处理过程制备羟基自由基的研究现状

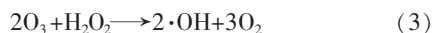
通常学术界把高级氧化技术限定在水处理上^[9,11], 即在制备·OH 同时处理水。1987 年 Glaze 对高级氧化技术定义为产生足够量的·OH 来净化水的方法, 所以高级氧化技术是以产生羟基自由基为标志的。其目的是产生无选择性和快速的·OH 氧化污染物和微小生物。最常见产生羟基自由基的方法有: O₃/H₂O₂、O₃/UV、H₂O₂/UV、Fenton 试剂、光催化氧化、电子辐射法和水激励法等^[8,12,19]。目前, 在水中制取·OH 的方法主要有 7 种。

(1) O₃/H₂O₂ 方法

O₃/H₂O₂ 在引发剂 (HO₂⁻) 作用下, O₃/H₂O₂ 形成·OH 的反应示意如图 1 所示。O₃ 与 H₂O₂ 的解离态为过氧羟基离子 (HO₂⁻) 引发剂的反应速率很快, 所以 O₃ 与 H₂O₂ 反应速率由第一步决定, 而臭氧与未离解的 H₂O₂ 反应可以忽略不计。其反应式为



O₃/H₂O₂ 体系 HO₂⁻ 的起始反应速率常数 k=2.2×10⁶L/(mol·s), 和水中存在的羟基离子 (OH⁻) 的起始反应速率常数 k=70 L/(mol·s) 相比较, OH⁻ 的起始反应速率很低, 几乎可以忽略。只要当 H₂O₂ 的浓度大于 10⁻⁷mol/L, pH 值小于 12, 与臭氧反应的主导引发剂是 HO₂⁻。从化学计量比关系可知为两个臭氧分子可得到两个·OH。



(2) O₃/UV 方法

气相及液相 O₃ 对紫外线的吸收峰为 253.7nm。含水蒸气

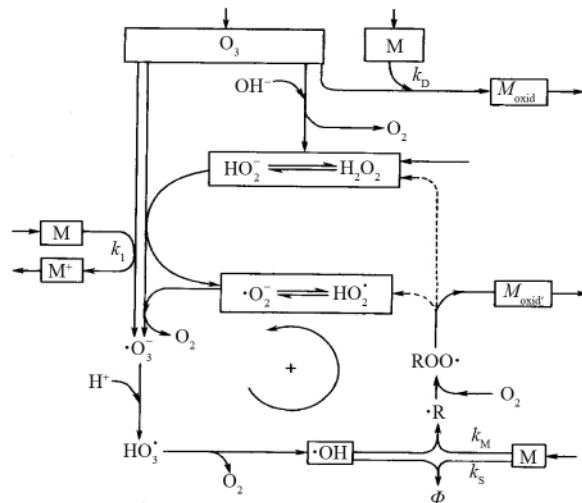
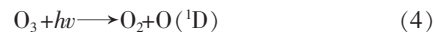
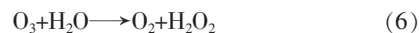


图 1 O₃ 在 HO₂⁻ 引发剂作用下形成·OH 反应示意
Fig. 1 Scheme of ·OH formation by O₃ through HO₂⁻ initiator

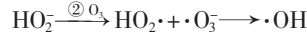
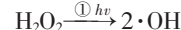
的气相中, 光解 O₃ 产生 O₂ 和氧 O(¹D), 而 O(¹D) 可与水反应生成·OH。



在液相中:



分解 H₂O₂ 的反应:



H₂O₂ 光解反应比在 HO₂⁻ 作用下 O₃ 分解反应慢的多, 在中性条件下以路径②为主。当 O₃ 与在液相中的有机物 MH 反应, H₂O₂ 可被再生。O₃ 在 UV 照射下的·OH 形成反应示意图 2。

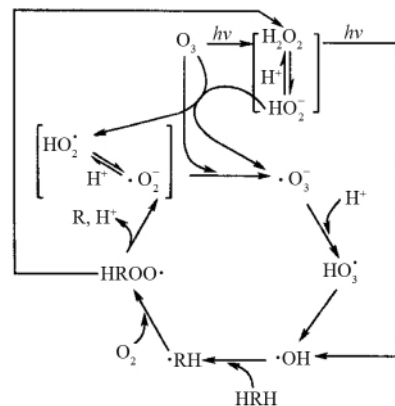


图 2 O₃ 在 UV 照射下的·OH 形成反应示意
Fig. 2 Scheme of ·OH formation by O₃ through UV radiation

(3) H₂O₂/UV 方法

过氧化氢在 UV 直接光辐射下分解生成·OH:



HO_2^- 在 254nm 处也吸收紫外光:

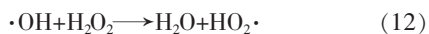


(4) Fenton 方法

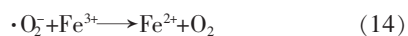
在 Fe^{2+} 离子催化与过氧化氢反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。其反应方程式为



未成对电子的过渡金属离子引发的过氧化氢分解反应表现链反应特征,其反应方程式为



Fenton 反应的同时还发生下列反应:



当金属离子不存在时, O_2 和 H_2O_2 水溶液亦可产生 $\cdot\text{OH}$:

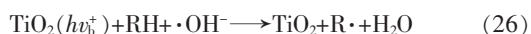
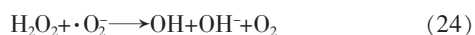
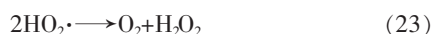
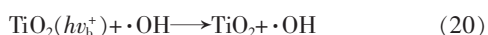
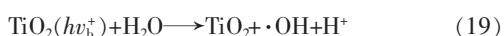
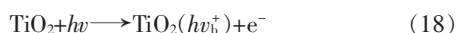


(5) 光催化氧化方法

光催化氧化是有催化剂的光化学降解,一般分为有氧化剂直接参加反应的均相光化学催化氧化,以及有固体氧化剂(N型半导体材料)存在的紫外光或可见光与氧或过氧化氢作用下的非均相(多相)光化学催化氧化。相光化学催化氧化主要是指 UV/Fenton 试剂法。Fenton 试剂是一种强氧化剂,当辅助以紫外线或可见光辐射,则极大地提高了传统的 Fenton 氧化还原的处理效率,同时减少 Fenton 试剂用量。 H_2O_2 在 UV 光照条件下产生 $\cdot\text{OH}$,其机理为



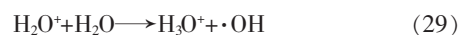
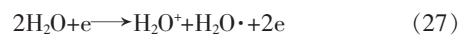
光照射半导体光催化剂时光子的能量高于半导体的禁带宽度,则半导体的价带电子从价带跃迁到导带,产生光致电子和空穴。光致空穴具有强氧化性,可夺取半导体颗粒表面吸附有机物或溶剂中的电子,使原本不吸收光而无法被光子直接氧化的物质,通过光催化被活化氧化。光致电子具有很强的还原性,使得半导体表面的电子受体被还原。N型半导体光催化剂材料 TiO_2 的光催化反应过程如下所示:



这一过程可分为几个阶段:光催化剂在光照下产生电子空穴对;表面羟基或水吸附后形成表面活性中心;表面活性中心吸附水中有有机物;羟基自由基形成,有机物被氧化;氧化产物分离。

(6) 电子辐射法

采用电子加速器对水体进行辐射。近期成功研究了具有低能量电子加速器,其能量减低到 200—800keV。具有高能量的电子通过 20—40 μm 钛靶窗后,辐射到水体的电子平均能量约为 33eV。经辐射的水分子发生激发、电离反应,每 100eV 将产生 2.7 个 $\cdot\text{OH}$ 。产生 $\cdot\text{OH}$ 的等离子体反应式是:



从反应式可见,同时产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 和水合电子 e_{aq}^- 自由基, e_{aq}^- 是一种具有独特性能的自由基,诱发不少化学反应。

(7) 水激励方法

通常采用超声波、冲击波和射流等方法使水瞬时空化成微细气泡,当气泡直径小到一定尺寸时,微细气泡迅速膨胀至“爆炸”过程,气泡内的温度和压力急剧增加 ($T > 3000\text{K}$, $P > 1\text{kMPa}$),足以使 H_2O 分子处于激发状态。



高级氧化技术中的关键问题是规模高效 $\cdot\text{OH}$ 制备,这个研究领域吸引了众多科学家进行研究,并取得了进展。2005 年 Cho 等^[20]研究了 UV+ TiO_2 光催化方法产生的 $\cdot\text{OH}$ 杀灭微生物的反应模型。1995 年 Shen 等^[21]利用 UV 辐射或 UV+ H_2O_2 协同作用产生 $\cdot\text{OH}$,研究了 UV 光吸收率对 $\cdot\text{OH}$ 分解氯酚的影响。Benitez 等^[22]比较了 UV 辐射的光降解、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (Fenton)、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 及 UV+ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (Fenton) 方法产生的 $\cdot\text{OH}$ 及对污水和地下水氯酚衍生物的氧化作用。1997 年 Volk 等^[23]采用 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 催化臭氧方法产生 $\cdot\text{OH}$,提高了氧化能力 9%、6%。张克明等^[24]进行了超声波与 H_2O_2 协同作用产生 $\cdot\text{OH}$ 的方法,处理邻氯酚时间 360min 时去除率达到 99%。

上述 $\cdot\text{OH}$ 产生方法存在的问题^[25]: (1) 制取 $\cdot\text{OH}$ 的浓度低和产生量少,只在小范围内进行应用研究; (2) 加工 $\cdot\text{OH}$ 时需外加大量的药剂及催化剂,如 H_2O_2 、 O_3 、 TiO_2 、 Fe^{2+} (铁盐) 等,大多是以 H_2O_2 、 O_3 作为反应主体,因而存在治理成本高以及使用 H_2O_2 过程中的安全等问题; (3) 化学反应速率常数低于 $3\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,完成化学反应时间长达 20—90min; (4) 应用过程中需外加高效鼓泡塔反应器、旋转填料床反应器等庞大设备,以便强化生化反应速率及提高处理效率^[4]; (5) 由于紫外线照射 (UV) 穿透能力差,需外加庞大的紫外线辐射及清扫设备,难以用于大型污水处理工程,因此,解决高级氧化技术工程化的关键问题是规模、经济地制备高浓度羟基自由基; (6) 电子辐射法存在电子加速器及真空系统设备庞大, X 射线辐射危害需在系统处设置 2m 左右厚的水泥层,也存在内外压差大,钛靶窗易损坏等问题^[25]。

3 烟气净化过程羟基自由制备的研究现状

目前学者进行了大量的脉冲放电形成 $\cdot\text{OH}$ 及其氧化脱

硫脱硝的研究工作,并取得了进展。1988年 Masuda 等^[26]和1990年 Dinelli 等^[27]分别进行高压窄脉冲电晕放电形成·OH并氧化脱除 SO₂、NO_x 的模拟工业试验研究,在添加吸收剂 NH₃ 协同作用脱硫率达到 80%,脱硝率达到 60%;2000年中国工程物理研究院也进行了类似 12000m³/h 脉冲放电形成·OH 并氧化脱硫脱硝的模拟工业试验,结果表明其技术上仍然存在不少问题^[28],尚于试验阶段^[29]。这是由于脉冲电晕放电·OH 氧化脱硫脱硝存在 3 个问题所致:

(1) 虽然脉冲供电比直流电晕放电方法供电的电场强度提高了 1 倍左右,脉冲电晕放电通道中的电子具有平均能量仅为 2—3eV,此能量只可用在 N₂ 振动激励上被消耗掉,只有百分之几的电子用于形成·OH 及其氧化脱硫脱硝反应上^[15];

(2) 脉冲宽度为 10ns—10μs,其脉冲时间占空比(脉冲放电宽度/脉冲重复周期)太小,约为 10⁻²—10⁻³,致使放电空间的电子密度太低,具有有用能量电子更少了;

(3) 电离占空比(电离区的流光放电通道总体积/电离电场总体积)太低,约为 10⁻⁴—10⁻⁵,同样致使放电电场中电子浓度特低。

上述 3 个因由致使脉冲电晕放电形成·OH 量太少,因而导致对烟气脱硫脱硝贡献甚微。

另一种被认为先进的气体电离放电形成·OH 方法是电子束法^[30-31],并于 1997 年在成都 200MW 发电机组上进行 30×10⁴m³/h 烟量量的·OH 氧化脱硫脱硝工业试验。试验烟气温度为 58℃,在添加吸收剂 NH₃ 的条件下,脱硫率达到 80%以上,脱硝率仅为 18%^[29]。试验结果表明,解决了脉冲放电·OH 氧化脱硫脱硝的铵盐回收难题,并没有解决脱硝率低的问题,另外还存在以下问题:等离子体源、真空系统等设备体积庞大;X 射线辐射污染;需增加先降温后增温的庞大热交换器,以满足脱硫脱硝反应温度需求;需添加活性吸收剂氨,回收的铵盐又不是市场需求的高效化肥。2000 年 Filimonova 等^[32]、2002 年 Ma 等^[33]和 2004 年赵之骏等^[34]分别进行了介质阻挡放电形成·OH 并氧化脱硫研究,虽然解决了目前气体放电方法需添加吸收剂的问题,但还存在脱硫率低,仅达到 10%—28%。为解决这一难题,2006、2007 年 Bai 等^[35-36]、Zhang 等^[37]、白敏茹等^[38]均分别进行窄间隙介质阻挡强电离放电·OH 氧化脱硫脱硝的研究,电离折合电场强度 E/n (E 为电场强度, n 为气体密度,单位 Td, 1Td=10⁻¹⁷V·cm²) 达到 380Td 以上时,电子具有能量足以使烟气中的氧和水离解、电离后再合成以·OH 为主的高浓度活性基团。·OH 无选择快速地氧化脱除烟气中 SO₂、NO_x 并生成酸,烟气脱硫脱硝率达到了 90%左右,解决了目前气体电离放电·OH 氧化脱硫脱硝率低以及需添加吸收剂、催化剂等问题。同样也存在烟气需要全部通过等离子体反应器(源),随之带来了脱硫脱硝的等离子体源体积庞大;能耗高等问题。

总之,采用强电场气体电离放电技术是目前高级氧化技术的规模制备·OH 首选方法之一,有望解决这一难题。因此气体电离放电规模制备高浓度·OH 研究引起学术界的关注,

并进行了相关研究工作。2004 年白敏茹等进行大气压强电场气体电离放电产生·OH 等离子体反应过程及其等离子体源的研究工作,取得突破性进展,其实验数据表明强电离放电电场中具有最有用能量的电子足以将水和氧离解、电离成高浓度活性粒子,并在分子层次上加工成高浓度·OH^[3],并为污染治理提供了高浓度·OH 等活性基团,解决了高级氧化技术的·OH 规模化制备难题。本技术在治理海洋生物入侵性传播^[39]、赤潮及水深度处理^[40]以及烟气脱硫脱硝^[36-38]等方面取得令人鼓舞成果。这一研究成果又提示,可用小流量高浓度的氧活性粒子及引发剂注入输水或输气的管道或反应器中,与管道或反应器中水或气态水反应生成·OH,再去氧化脱除大流量被污染水体、气体中微量的污染物,这一方法将有效解决目前气体电离放电治理环境污染存在的问题。可以实现烟道中或在输水管道中脱除烟气中或水中污染物,致死有害微小生物,极大地减少设备占地面积、一次投资、运行成本。

4 结论

(1) 中国面临环境保护的重大压力,为了有效利用地球资源,建立对环境友善的物质循环,对自然环境的影响减至最小,为此,遵循绿色化学新理念和高级氧化技术原则,进行了高级氧化技术研究,可解决羟基自由基规模制备问题,以求保障经济可持续发展和国家安全。

(2) 规模制备高浓度羟基自由基是高级氧化技术核心技术,也是高级氧化技术在环境保护工程上推广应用的关键支撑技术。现有制备羟基自由基规模限制了高级氧化技术在工程上推广应用,因此,不能再跟踪研究国外现有制备羟基自由基技术,中国科技界学者应走自主创新研究规模制备高浓度羟基自由基的技术路线。

参考文献 (References)

- [1] Hoigne J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions[J]. *Wat Res*, 1976, 10(2): 377-386.
- [2] Anastas P T, Bartlett L B, Kirchoff M M, et al. The role of catalysis in the design, development and implementation of green chemistry [J]. *Catalysis Today*, 2000, 55(1-2): 11-12.
- [3] 梁文平, 唐晋. 当代化学的重要前沿——绿色化学[J]. *化学进展*, 2002, 12(2): 228-230.
Liang Wenping, Tang Jin. *Chemical Progress*, 2002, 12(2): 228-230.
- [4] 钟理, 陈建军. 高级氧化处理有机污水技术进展[J]. *工业水处理*, 2002, 22(1): 1-5.
Zhong Li, Chen Jianjun. *Industrial Water Treatment*, 2002, 22(1): 1-5.
- [5] 白敏茹, 张芝涛, 杨波, 等. 烟气中水、氧含量对羟基资源化脱硫效率的影响[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(5): 619-622.
Bai Mindi, Zhang Zhitao, Yang Bo, et al. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 619-622.
- [6] Bai M D, Zhang Z T, Zhao D Y, et al. Experimental studies on elimination of microbial contamination by hydroxyl radicals produced by strong ionization discharge [J]. *Plasma Science and Technology*, 2008, 10(4): 463-465.
- [7] 潘巧媛, 白敏茹, 张芝涛, 等. 大气压非平衡等离子体注入烟气脱硝研究[J]. *科技导报*, 2009, 27(14): 86-89.
Pan Qiaoyuan, Bai Mindong, Zhang Zhitao, et al. *Science and Technology*

- Review, 2009, 27(14): 86-89.
- [8] 白希尧, 白敏冬, 杨波, 等. 先进氧化技术及其研究进展[J]. 自然杂志, 2004, 26(2):69-74.
Bai Xiyao, Bai Mindong, Yang Bo, et al. *Nature Magazine*, 2004, 26(2): 69-74.
- [9] Beltran F J. 水与废水的臭氧反应动力学[M]. 周云端 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007.
Beltran J, Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems[M]. Zhou Yunduan trans. Beijing: China Architecture and Building Press, 2007.
- [10] 孙存普, 张建中, 段绍瑾. 自由基生物学导论 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1999: 194-198.
Sun Cunpu, Zhang Jianzhong, Duan Shaojin. Introduction to free radical biology[M]. Hefei: China Science and Technology University Publishing House, 1999: 194-198.
- [11] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Xu Xinhua, Zhao Weirong. Ozone treatment of water and wastewater[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2003.
- [12] 白敏冬, 张芝涛, 白希尧. 海洋生物入侵性传播及绿色防治[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
Bai Mindong, Zhang Zhitao, Bai Xiyao. Marine biological invasions sexually transmitted and green prevention [M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [13] 白敏葑, 白希尧, 张芝涛, 等. 强电场电离放电产生羟基等离子体反应过程的研究[J]. 核聚变与等离子体物理, 2004, 24(3): 219-224.
Bai Mindi, Bai Xiyao, Zhang Zhitao, et al. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 2004, 24(3): 219-224.
- [14] Bai X Y, Zhang Z T, Han H, et al. Research situation and progress of non-equilibrium plasma chemistry [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(7): 529-530.
- [15] Penetrante B M, Bardsley J N, Hsiao M C. Kinetic analysis of non-thermal plasmas used for pollution control[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36 (7B): 5007-5017.
- [16] 白希尧, 白敏冬, 张芝涛, 等. 非平衡等离子体化学研究进展[J]. 中国基础科学, 2003, (6): 30-37.
Bai Xiyao, Bai Mindong, Zhang Zhitao, et al. *China Basic Science*, 2003, (6): 30-37.
- [17] 白敏冬, 张芝涛, 薛晓红. 海洋外来有害生物和病原体防治技术[M]. 北京: 海洋出版社, 2010.
Bai Mindong, Zhang Zhitao, Xue Xiaohong. Marine exotic harmful biological and pathogens prevention and control technology [M]. Beijing: Ocean Publishing House, 2010.
- [18] 孙存普, 张建中, 段绍瑾. 自由基生物学 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1999: 194-198.
Sun Cunpu, Zhang Jianzhong, Duan Shaojin. Introduction to free radical biology[M]. Hefei: China Science and Technology University Publishing House, 1999: 194-198.
- [19] 孙贤波, 赵庆祥, 曹国民, 等. 高级氧化法的特性及其应用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(5): 33-35.
Sun Xianbo, Zhao Qingxiang, Cao Guoming, et al. *China Water & Wastewater*, 2002, 18(5): 33-35.
- [20] Cho M, Chung H M, Choi W Y, et al. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(1): 270-275.
- [21] Shen Y S, Ku Y, Lee K C. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by UV radiation and UV/H₂O₂ processes [J]. *Wat Res*, 1995, 29: 907-914.
- [22] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, et al. Oxidation of several chlorphenolic derivatives by irradiation and hydroxyl radicals [J]. *Chem Technol Biotechnol*, 2001, 76(3): 312-320.
- [23] Volk C. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution[J]. *Wat Rese*, 1997, 31(3): 650-656.
- [24] 张克明, 常爱敏, 张盼月. 超声波水处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
Zhang Kemning, Chang Aimin, Zhang Panyue. Ultrasonic water treatment technology[M]. Beijing: China Building Industry Press, 2006.
- [25] 郝吉明, 王书肖, 陆永琪. 燃煤二氧化硫污染控制技术手册[M]. 北京: 化工出版社, 2005.
Hao Jiming, Wang Shuxiao, Lu Yongqi. Coal-burning sulphur dioxide contamination control technical manual [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2005.
- [26] Masuda S. Pulse corona induced plasma chemical process: A horizon of new plasma chemical technologies [J]. *Pure and Appl Chem*, 1988, 60: 727-731.
- [27] Dinelli G, Civitano L, Rea M. Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO_x and SO₂ from flue gas [J]. *IEEE Transaction on Industry Application*, 1990, 26(3): 535-541.
- [28] 毛本将, 王保健, 姜一鸣, 等. 等离子体烟气脱硫脱硝工业试验装置 [J]. 电力环境保护, 2000, 16(3): 5-7.
Mao Benjiang, Wang Baojian, Jiang Yiming, et al. *Electric Power Environmental Protection*, 2000, 16(3): 5-7.
- [29] 吴祖良, 孙培德, 李济吾, 等. 电晕放电同时脱硫脱硝机理研究[J]. 电站系统工程, 2007, 23(3): 1-4.
Wu Zuliang, Sun Peide, Li Jiwu, et al. *Power System Engineering*, 2007, 23(3): 1-4.
- [30] Restraint O A. Electron beam flue gas treatment technology[J]. *Fuel and Combustion*, 1990, 47(3): 23-26.
- [31] Osamu S. Treatment of flue gases by electron beam processing technology[J]. *IEEE Japan*, 1990, 119(5): 278-280.
- [32] Filimonova E A, Amirrov R H, Kim H T. Comparative modeling of NO_x and SO₂ removal from pollutant gases using pulsed-corona and silent discharges[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2000, 33: 1716-1727.
- [33] Ma H B, Chen P, Zhang M L, et al. Study of SO₂ removal using non-thermal Plasma induced by dielectric barrier discharge (DBD) [J]. *Plasma Chemistry and Processing*, 2002, 22(2): 239-254.
- [34] 赵之骏, 吴玉萍, 张仁熙, 等. 高频介电阻挡放电烟气脱硫研究[J]. 化学学报, 2004, 62(23): 2308-2312.
Zhao Zhijun, Wu Yuping, Zhang Renxi, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(23): 2308-2312.
- [35] Bai M D, Zhang Z T, Bai M D, et al. Removal of SO₂ from gas streams by oxidation of using plasma-generated hydroxyl radicals [J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2006, 26: 177-186.
- [36] 白敏冬, 白希尧, 汤红, 等. 强电电离放电模拟烟气脱硫 [J]. 应用化学, 2005, 22(2): 128-131.
Bai Mindong, Bai Xiyao, Tang Hong, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2005, 22(2): 128-131.
- [37] Zhang Z T, Bai M D, Bai M D, et al. Removal of SO₂ from simulated flue gases using non-thermal plasma-based microgap discharge [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2006, 56(6): 810-815.
- [38] 白敏葑, 张芝涛, 杨波, 等. 烟气中水、氧含量对羟基资源化脱硫效率的影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 619-622.
Bai Mindi, Zhang Zhitao, Yang Bo, et al. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 619-622.
- [39] Bai M D, Zhang Z T, Bai M D, et al. Effects of hydroxyl radicals on introduced organisms of ship's ballast water based micro-gap discharge [J]. *Plasma Science and Technology*, 2007, 9(2): 206-210.
- [40] Zhang Z T, Bai M D, Bai M D, et al. Killing of red tide organisms in sea enclosure using hydroxyl radicals based micro-gap discharge [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2006, 34(6): 2618-2623.

(责任编辑 岳臣, 张军)