

综述与专论

# 高级氧化技术在废水处理中的应用

刘建明,丁凝,孙峰

(赣州市环境科学研究所,江西赣州 341000)

**摘要:**本文参阅了大量国内外关于高级氧化技术处理废水的文献,综合概述了各种高级氧化技术的原理、优缺点、以及在废水处理中的应用,并对各种高级氧化技术进行简单评述。

**关键词:**高级氧化技术;废水处理

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2014)06-007-04

## APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGY IN WASTEWATER TREATMENT

LIU Jian-min, DING Ning, SUN Feng

(Ganzhou Institute For Environmental Science, Ganzhou Jiangxi 341000)

**Abstract:**In this paper after referring to a large number of domestic and international literature on treating wastewater by Advanced Oxidation Processes,it generally summaries the theory,advantages,disadvantages and the applications on wastewater treatment,and makes a simple comment on AOPs.

**Key words:**Advanced Oxidation Processes; Wastewater treatment

高级氧化工艺(Advanced Oxidation Processes,简称 AOPs)是 20 世纪 80 年代开始形成的处理有毒污染物技术,它的特点是通过反应产生羟基自由基,该自由基具有极强的氧化性,通过自由基反应能够将有机物有效地分解,甚至彻底地转化为无害无机物,如二氧化碳和水等。概括来说,能够产生羟基自由基的工艺都可以归入高级氧化工艺范畴:如臭氧氧化工艺、过氧化氢工艺、湿式氧化工艺、超声氧化工艺、微波工艺等。

### 1 化学氧化

化学氧化法是处理各种形态污染物的有效方法,通过化学氧化,可以将液态或气态的无机物转

化成微毒、无毒的物质,或将其转化为易于分离的形态。化学氧化法几乎可以处理所有的污染物,因此常常用于生物难降解的污染物的去除。另外,化学氧化剂的强氧化性对微生物、细菌、病菌具有灭活作用,因此它们往往也是良好的消毒剂。在环境工程领域常用的化学氧化剂包括臭氧、二氧化氯、高锰酸钾等。

#### 1.1 臭氧氧化<sup>[1]</sup>

臭氧是一种强氧化剂,臭氧之所以表现出强氧化性,是因为分子中的氧原子具有强烈的亲电子或亲质子性,臭氧分解产生的新生态氧原子也具有很高的氧化活性。在工业废水处理中,可用臭氧氧化多种有机物和无机物,还可以脱色除臭。其与废水中有机物的反应有两个途径即臭氧直接反应和臭氧反应生成羟基自由基的间接反应。此外,臭氧还具有助絮凝的作用,应用这一原理可以达

收稿日期:2013-11-22

第一作者简介:刘建明,1975-,男,江西赣州人,南昌大学环境工程专业毕业,大学本科,高级工程师,从事环境保护工作。

到强化颗粒去除的效果。因此在废水处理中既可以单独使用臭氧,也可以将其作为预处理或后处理与其它方法联合使用。杨占红<sup>[2]</sup>采用臭氧氧化对已生化处理的印染废水深度处理,可去除 75 % 的 COD,使出水 COD 降至 6 mg/L。马黎明<sup>[3]</sup>等用臭氧氧化法处理生化后造纸废水,在最佳条件的时候,色度和 COD 的平均去除率分别达到 86.3 % 和 38.9 %。

臭氧作为单一的水处理剂,具有操作简单,排污量少,不存在二次污染等优点。但是臭氧具有腐蚀性,因此与之接触的容器、管路等均采用耐腐蚀材料或做防腐处理,而且它具有自发分解性、性能不稳,只能随用随生产,不适于储存和输送。

### 1.2 二氧化氯氧化<sup>[1]</sup>

二氧化氯的性质极不稳定,遇水能迅速分解,生成多种强氧化剂,如  $\text{HClO}_3$ 、 $\text{HClO}_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$  等,这些氧化组合在一起产生多种氧化能力极强的活性基团。二氧化氯氧化法可以在常温常压下破坏降解有机污染物,提高废水的可生化性,是处理难降解有机废水的一种有效途径。林大建<sup>[4]</sup>利用  $\text{ClO}_2$  作为强氧化剂对漂染废水中的有机物进行氧化分解,试验结果表明: $\text{ClO}_2$  对 COD 的去除率 >78 %,对色度的去除率 >95 %。李美亮<sup>[5]</sup>等采用二氧化氯催化氧化技术处理烟草废水,其结果表明,在催化剂的作用下,二氧化氯催化氧化烟草废水的 COD 平均去除率达到 88.6 %。石磊<sup>[6]</sup>将二氧化氯催化氧化作为印染废水深度处理的前处理工艺,配合后续的混凝沉淀工艺,出水 COD 能够稳定在 50 mg/L,色度小于 20 倍,达到 GB18918-2002 的一级 A 的要求。

二氧化氯处理废水具有操作简单、无二次污染等优点,但二氧化氯极不稳定,受热和遇光易分解成  $\text{O}_2$  和  $\text{Cl}_2$ ,在空气中体积分数超过 10 % 时就有可能爆炸,不宜贮存和运输,因此使用时一般要求现场制备。

### 1.3 高锰酸钾氧化<sup>[1]</sup>

高锰酸钾中 Mn 的价态是 +7 价,是锰的最高氧化态,因此,高锰酸钾是一种氧化剂,在酸性介质中, $\text{KMnO}_4$  是强氧化剂,在中性和碱性介质中,高锰酸钾的氧化性减弱,但仍可以作为氧化剂。它不但能有效去除水中易氧化的有机物(如烯烃、酚、醛等),对难氧化的有机污染物(如杂环化合物、硝基化合物和多环芳烃等)也有良好的去除效

果。李金鹏<sup>[7]</sup>等在研究高锰酸钾对印染废水的脱色研究中发现高锰酸钾对水体中偶氮蓝、茜素红、酸性铬蓝 K、铬黑 T、和偶氮砷 五种染料的脱色作用迅速、高效,一般在 30 min 内脱色率能达到 90 % 以上。蔡冬鸣<sup>[8]</sup>等研究了高锰酸钾对亚甲基蓝等几种较典型染料的脱色效果,结果表明,高锰酸钾在  $\text{pH} \leq 11$  时,对大部分染料废水都有良好的脱色效果。代允<sup>[9]</sup>等在高锰酸钾深度处理生物制药生化出水的研究结果中表明,在最佳条件下 COD 去除率大于 82 %,色度全部去除。

高锰酸钾处理废水具有净化效果好、见效快、运行方便等优点,但是高锰酸钾的价格相对较高,如果水量较大,用高锰酸钾进行氧化将会大大增加处理成本,而且反应过程中产生的二氧化锰废渣也应妥善处理。

## 2 催化湿式氧化法<sup>[1]</sup>

催化湿式氧化法(CAWO)是指在高温(125 °C ~ 320 °C)、高压(0.5-20 MPa)条件下,以空气中的氧气作为氧化剂(现在也有使用其他氧化剂的,如臭氧、过氧化氢等),在催化剂作用下,氧化水中溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物,使它们分别氧化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  等无害物质的一种方法。CWAO 能够对高浓度、有毒有害废水进行有效处理的一个决定性因素就是催化剂,CWAO 所使用的催化剂具有以下特征:氧化速度快;非选择性,能实现完全氧化;理化性质稳定;使用寿命长,对废水中的毒物不敏感;机械强度高,耐磨损。刘学文<sup>[10]</sup>等以  $\text{CuO}$  为活性组分,采用催化湿式氧化法处理造纸废水,结果表明在最佳条件下,COD 的去除率为 90 %,色度去除率为 89 %。张伟红<sup>[11]</sup>等利用含 Cu、Fe 类水滑石焙烧产物为催化剂研究了水中对硝基苯酚的氧化催化降解行为,其结果表明所制备类水滑石焙烧产物在对硝基苯酚湿式氧化反应中具有良好的催化作用,水中对硝基苯酚的去除率可达 98 %。张永利<sup>[12]</sup>采用催化湿式氧化法处理印染废水,其结果表明,CAWO 法处理印染废水,出水 COD、 $\text{BOD}_5$  均达到三级标准,色度达到一级标准。

催化湿式氧化法处理废水具有停留时间短、氧化反应速度快、占地面积小、无二次污染,处理效率高、适应范围广等优点,但是湿式氧化一般要求在高温高压的条件下进行,其中间产物往往为

有机酸,故对设备材料的要求较高,须耐高温、高压,并耐腐蚀,因此设备费用大,系统的一次性投资较高;由于湿式氧化反应中需维持在高温高压的条件下进行,故仅适合小流量高浓度的废水,对于低浓度大水量的废水则很不经济。CAWO 使反应条件降低,提高了有机物的降解效率,对于处理高浓度的实际废水有显著效果,但是由于实际废水的成分较复杂,因此对于处理多组分实际废水的研究有限,目前 CAWO 主要应用于处理造纸废水、染料废水等。

### 3 超临界水氧化技术<sup>[1]</sup>

所谓超临界流体是指物质的温度和压力分别高于其所固有的临界温度和临界压力时所处的特殊流体状态。超临界流体具有类似液体的密度、溶解能力和良好流动性,同时又具有类似气体的扩散系数和低粘度。大多数有机化合物和氧都能溶解在超临界水中,形成一个有机物氧化的良好环境。而将废水含有的有机物在超临界状态下用氧化剂或催化剂氧化分解去除的方法即被称为超临界水氧化法。用超临界水氧化法来处理污染物很强的高浓度有机废水能使有毒有害的有机物质完全转化,同时还可回收其氧化分解时所释放出的热能。除了处理难生物降解的有毒有机废水之外,SCWO 技术还将用于处理污水厂的过剩污泥、有毒固体废物等。褚旅云<sup>[13]</sup>等采用超临界水氧化法对高含量印染废水进行试验研究,结果表明,在最佳实验条件下,经处理的废水 COD 为 47 mg/L,达到 GB8978-96 规定的一级排放标准,去除率达到了 99.8%。Stendahl K<sup>[14]</sup>利用 SCWO 技术从污泥中回收磷酸盐,90% 以上的磷以磷酸钠的形式从污泥中分离出来。Douglas<sup>[15]</sup>用 SCWO 法进行废旧聚苯乙烯塑料降解,结果表明完全反应的最终产物为二氧化碳和水。

一般超临界水氧化对于超临界流体条件要求严格:化学性质稳定,对装置没有腐蚀性;临界温度接近室温或者接近于反应操作温度,太低和太高都不合适;临界压力要低,以便减少动力费,使成本尽可能降低;要有较高的溶解度,以便减少溶剂循环量;要有较高的选择性,以便能够制得高纯度产品;价格便宜,来源方便。

目前 SCWO 技术在工程应用还存在如下几个问题<sup>[1]</sup>:(1)设备的腐蚀问题。SCWO 法是在高

温、高压的强氧化环境中进行反应,在这种苛刻的条件下,反应器材质的腐蚀将不可避免。(2)盐沉积问题。常温下水对大多数盐来说是一种优异的溶剂,溶解度较大。而大部分盐在低密度的超临界水中溶解度很低。盐的溶解度降低,将有大量沉淀析出,沉积的盐会引起反应器堵塞,从而导致无法正常操作。

### 4 光催化氧化技术<sup>[1]</sup>

光催化氧化技术是一种环境友好型绿色水处理技术,它能够彻底氧化降解废水中的有机污染物,光催化氧化技术是光催化剂在特定波长光源的照射下产生催化作用,使周围的水分子及氧气激发形成极具活性的 HO· 自由基和  $\cdot O_2^-$  自由基。目前采用的半导体材料主要是  $TiO_2$ 、ZnO、CdS、 $WO_3$ 、 $SnO_2$  等。朱亦仁<sup>[16]</sup>等采用光催化氧化法处理石灰法草浆造纸废水,考查多种因素对其的影响,在最佳条件下,COD 的总去除率可达 90% 以上。白玉兴<sup>[17]</sup>等以活性炭负载  $TiO_2$  薄膜为催化剂,采用光催化氧化法处理印染厂的出水,结果表明,靛蓝类染料最易降解。

光催化氧化技术对污染物无选择性,反应条件温和,不需要高温高压等条件,而且可以利用太阳能作为能源,具有无毒、安全、稳定性好、催化活性高、见效快、能耗低、可重复使用等优点。但也存在光源的利用效率低、催化剂易失活难回收等缺点。

### 5 超声波技术<sup>[1][18][19]</sup>

超声波是指频率比人耳所能听到的频率范围更高的弹性波,具有能力集中、穿透力强、简洁、高效、无二次污染等特点。超声波对有机物的降解不是直接的声波作用,而是和液体中产生的空化气泡的崩灭有密切关系。在空化作用产生的高温、高压下,,水分子裂解产生性质活泼自由基,自由基可在空化气泡周围界面重新组合、或与气相中挥发性溶质反应、或在气泡界面区与可溶性溶质反应,形成最终产物。超声波对混凝具有促进作用,因此超声波将比一般的絮凝效果好,对污染物的去除率高。存在的问题:(1)适用性,目前已尝试用超声技术降解水中污染物有几十种之多,但多为单组分模拟体系,而实际污水中通常含有多种污染物,在此条件下,超声技术能否有效,有待进一

步开展研究。(2)工程性,目前有关超声辐射降解水中污染物的研究报道大多属于实验室研究阶段。由于声化学反应过程固有的复杂性及降解中间产物难以确定,故在降解机理、物质平衡、反应动力学、反应器设计放大等方面的研究开展的很不充分,缺少定量化放大准则。(3)经济性,尽管目前在实验室小型探头式间歇声化学反应器内降解水体中的化学污染物,尤其易挥发有机污染物,已在技术上取得了较为满意的结果,但从经济上考虑,由于其能量利用率低,与其它水处理技术相比,仍存在着处理率低、费用高的问题。

## 6 微波技术<sup>[1]</sup>

微波是指频率为300-3000MHz的电磁波,具有加热高效快速、节能省电,加热源与加热材料部直接接触、便于控制、设备体积小等优点。与传统方法相比,微波技术工程投资少、占地面积小,污水中污染物降解物化反应迅速、运行成本低、对进水浓度限制少。因此利用微波处理废水成为近几年发展的一项新型水处理技术。霍莹<sup>[20]</sup>等采用微波技术处理化工废水,探讨了多种因素对化工废水处理效果的影响,在最佳工艺条件下,COD的去除率达到85%。刘宗翰<sup>[21]</sup>等以活性炭为吸附剂在微波辐射的条件下处理酸性大红溶液,去除率达到96%~98%。

用微波技术处理废水改变了传统的废水处理方式,使废水处理方法变得更简易有效,其优点主要表现为:微波对流体中的吸波物质的物化反应具有强烈的催化作用;微波加热是对吸波物质分子直接加热,所以废水置于微波场中,不但温升迅速,而且微波能量非常集中,在较低温度下就能降解有机物;由于流体中吸收微波能的物质分子可将微波能转化成热能,因此不会给被处理流体带入任何新的污染物,而且节省综合耗能;用微波技术处理废水,反应时间比常规处理方法短,能节省大量资金。但是微波处理工艺在处理中一直存在污染物去除效率低、对某种有机物去除效果好却对另一种有机物达不到处理要求等问题。

但是单独使用这些氧化工艺来分解难降解有机污染物的效果往往不够理想。更有效的方法是将这些单独工艺组合起来联合使用,以产生高浓度羟基自由基来加速有机污染物的分解反应。如UV/O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、超声/O<sub>3</sub>等联合技术。由于高级氧

化工艺的发展历史短,还有许多问题需要进一步探索解决,如反应动力学、反应机理和工程化等。

## 参考文献

- [1] 孙德智,于秀娟,等.环境工程中的高级氧化技术[M].化学工业出版社,2002.
- [2] 杨占红.不同方法深度处理印染废水的比较研究[J].工业水处理,2010,30(7):42~45.
- [3] 马黎明,李友明,等.臭氧氧化法深度处理造纸废水的实验研究[J].造纸科学与技术,2010,29(4):68~71.
- [4] 林大建.二氧化氯在处理漂染废水中的应用[J].中国给水排水,2002,18(10):83.
- [5] 李美亮,李美柱,等.二氧化氯催化氧化技术处理烟草污水[J].辽宁化工,2010,39(8):811~813.
- [6] 石磊.二氧化氯催化氧化技术在印染废水深度处理中的应用分析[J].工程技术,2010,6:403~404.
- [7] 李金鹏,李芳.高锰酸钾对印染废水的脱色研究[J].河南化工,2003,1:18~20.
- [8] 蔡冬鸣,李圭白.高锰酸钾去除水中染料色度的研究[J].哈尔滨理工大学学报,2004,9(4):130~133.
- [9] 代允.高锰酸钾深度处理生物制药生化出水的研究[J].工业水与废水,2010,41(2):29~31.
- [10] 刘学文,王勇,等.催化湿式氧化处理造纸废水的研究[J].环境科学与技术,2009,32(8):139~142.
- [11] 张伟红,王晓鹏,等.催化湿式氧化法处理对硝基酚废水[J].山东化工,2008,37:24~25.
- [12] 张永利.催化湿式氧化法处理印染废水的研究[J].环境工程学报,2009,3(6):1011~1014.
- [13] 褚旅云,廖传华.超临界水氧化法处理高含量印染废水研究[J].水处理技术,2009,35(8):84~86.
- [14] Stendahl K, Direct energy recovery from primary and secondary sludge by supercritical water oxidation[J].Water Sci Technol.2001,48(1):185~190.
- [15] DOUGLAS WL, LEE S. Kinetics and mechanisms of styrene recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation[J]. Advances in Environmental Research, 2001, 6: 9~16.
- [16] 朱亦仁,张振超.光催化氧化法处理石灰法草浆造纸废水[J].化工环保,2005,25(4):288~290.
- [17] 白玉兴,黄强.印染废水的光催化氧化研究[J].环境保护科学,2009,35(6):20~22.
- [18] 钟丽琼.超声波在水处理中的应用研究进展[J].广东化工,2010,37(7):202~204.
- [19] 刘春阳,刘柳.超声波技术在废水处理中的应用研究[J].污染防治技术,2009,22(6):64~68.
- [20] 霍莹,张莹.利用微波技术处理化工废水的试验研究[J].化工科技市场,2010,33(1):17~19.
- [21] 刘宗翰,孙保平.微波辐射对染料废水处理的研究[J].工业水处理,2010,30(2):44~46.