

综述与专论

高级催化氧化技术在工业水处理中的应用

蔡洁莹,任博,葛家利

(江苏省徐州市中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221116)

摘要:高级催化氧化技术能将高浓度有机废水直接矿化或通过氧化提高废水的可生化性,同时还在环境类激素等微量有害化学物质的处理方面具有很大的优势,是一种具有良好发展前景的水处理技术。

关键词:高级氧化技术;催化氧化;污水处理

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2015)06-0001-03

ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGY IN INDUSTRIAL WATER TREATMENT

CAI Jie-ying, REN bo, GE Jia-li

(Environment and Spatial College, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu Province, Xuzhou 221116)

Abstract: Advanced oxidation technology can mineralize directly high concentration organic wastewater, or the wastewater can be oxidated to improve the biodegradability of wastewater, while also has a great advantage on dealing with environmental estrogens and other trace amounts of toxic chemicals, which is a kind of good prospects of water treatment technology.

Key words: advanced oxidation; catalytic oxidation; sewage treatment;

随着社会的发展,生活上,人们用水量越来越多,地下水资源越来越短缺,生活废水产量越来越大;工业上,随着化学工业技术的发展,生产中产生的化工废渣(含有大量有机污染物)、化工废水、工业污泥日渐增多,尤其是化工生产工艺中产生的大量有毒有害的工业污水,严重威胁水环境安全。尽管国家对工业废水制定相关的排放标准,但其处理方法复杂繁琐,耗资巨大,一直是困扰环保领域的重大难题。为达到“绿色环保,改善地球生态”的目标,国内外相继开发出一些高效率、低能耗、具有实际生产意义的废水处理技术,其中高级催化氧化技术是各类污水处理中最为有效的一种途径。

1 高级氧化技术分类

1.1 Fenton 氧化法

1894 年,英国人 Fenton 发现在酸性溶液中 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的混合溶液能迅速氧化苹果酸,其本质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下生成高反应活性的 $\cdot\text{OH}$ 。其氧化电位达到 2.8 V,是除元素氟外最强的无机氧化剂,它通过电子转移等途径将有机物氧化分解成小分子。同时, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 产生大量的混凝沉淀,两者结合能够去除水中大量的污染物^[1]。

朱亦仁等^[2]对徐州某造纸厂废水处理工艺进行研究,表明 Fenton 法能够有效去除水中有机物,将其分解成 CO_2 和 H_2O 。研究结果表明影响该反应的关键因素是 pH 值, H_2O_2 、 Fe^{2+} 的投加量,反应时间。Luo 等^[3]人工合成 Fe-Al 负载型粘土,将其作为 Fenton 催化剂。该技术良好的降解了苯酚废水中的有机物,并且提高了 Fenton 的氧化性,同时对催化剂的回收再利用也起到了很好的作用。Fenton 试剂法在降解有机污染物方面具有

明显的优势,但是单独使用 Fenton 试剂处理废水成本很高,而且体系中有大量的亚铁离子存在,过氧化氢的利用效率不高,往往导致有机污染物的降解不完全。

因此,在现代的工业、实验中,逐步地将光、臭氧、微波、电解等加入其中,并且寻找其他的过渡金属代替原来的 Fe^{2+} , 促使反应进行的更快更彻底,这也被称为类 Fenton 法。潘汉平等^[4]采用微波-Fenton 法在初始 pH 为 2.5, 温度 80 °C, Fe^{2+} 投加量为 0.5 mmol/L, H_2O_2 投加量为 185 mmol/L 的条件下处理络合态重金属废水,在反应 9 min 时,对 COD 的去除率已达 92.35 %,有效去除了溶液中的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 。Amey A Pradhan 等^[5]采用超声波产生的空穴和 Fenton 法联合的方式对对硝基苯酚进行降解,实验结果表明该种多相的 Fenton 法比传统的 Fenton 法对有机物废水降解效果更加明显,更加有效,而主要缘由则是固体颗粒加强了空穴的活动能力。

Fenton 法处理废水技术具有很大应用潜力,去除废水中的有机物具有反应速度快、条件温和等优点。Fenton 法既能在废水处理中段提高废水的可生化性,又可以在系统末端进行深度处理。仅靠单一处理模式来降解废水,效果不是很理想,且成本偏高。所以由 Fenton 法联合了光化学、电化学、微波等技术的类 Fenton 法就得到应用,且在难降解的有机物方面有着潜在的巨大价值。

1.2 光催化氧化法

光催化氧化通常是以紫外光为光源,半导体材料 TiO_2 或 Cu_2O 为催化剂。半导体材料在紫外光的激发下产生电子-空穴对,吸附在半导体上的溶解氧、水分子等与电子-空穴对作用,产生高活性、氧化性强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,使得水中有机污染物得到有效地去除。具有处理成本低廉,半导体催化剂性稳定、无毒性,处理效果好,能够有效去除多种类污染物等特点,同时没有二次污染的产生。

德国 A.C.K. Aqua Concept GmbH 公司^[6]采用硅硼酸盐制成的低波长(1 600 Å)高功率(300 ~ 400 W)的紫外灯管和先进的光催化剂,使难降解有机物吸收紫外线的速度大幅度提高。Aber 等^[7]用光催化硫化锌法对 C.I. 酸性蓝 9 废水进行降解,具有较好的处理效果。王怡中,胡春等^[8,9]对用 TiO_2 作为催化剂,对苯酚进行光催化氧化反应进

行的实验研究表明,催化氧化比起直接光解更加有利于有机物分子的解体,在有机物分解的过程中,随着碳链的断裂,毒性必然减小,可生化性提高,符合水处理的标准和要求。同时也验证了能够影响光催化氧化反应速率的因素有很多,如催化剂的添加量,水中氧气的溶解量,光照强度,光子的利用率等等。贾陈忠等^[10]在进行对垃圾渗滤液的 UV/ TiO_2 光催化氧化反应,处理时间达到 60 h 时,色度的处理率高达 97 %,DOC 去除率为 72 %,COD 的去除率为 60 %,数据表明了光催化氧化对垃圾渗滤液,尤其是垃圾渗滤液中主要色度物质腐殖酸和偶氮化合物具有良好的降解效果。

对 TiO_2 改性或者参杂其他过渡金属及贵金属可以增强 TiO_2 光催化性能。Pan^[11]等运用静电纺丝和溅射技术制备 Au, 并且在其中参杂 TiO_2 纳米纤维,将其在紫外光下照射 70 min,结果显示其对乙醛的降解率达到 94 %以上,是纯 TiO_2 的 17 倍。王淑琴等^[12]实验发现 500 °C 煅烧掺氮 28 % 掺钒 1 % 的 N-V- TiO_2 对可见光吸收强。在 89 W 节能灯照射 8 mg/m³ 甲醛浓度实验条件下降解甲醛的效率最高可达到 91.6 %,分别比纯 TiO_2 和单独参杂 TiO_2 的效率显著提高,而且重复使用性能良好。

光催化氧化应用范围包括印染、造纸、焦化、垃圾渗滤液等废水,不仅仅可以去除水中的有机污染物,也能去除水中的一些细菌、霉菌,破坏氯化物以及电镀常用的螯合剂,添加剂等。但是,由于紫外光穿透性能差,短波紫外线较难获得,同时,废水中的悬浮物或废水含有较深的色度都会影响光催化氧化的效果。

1.3 电化学催化氧化法

电化学氧化法是使污染物在电极上发生直接的电化学反应,或者利用电极表面产生的强氧化性活性物种使污染物发生氧化还原反应,生成无害物的过程。自 20 世纪以来,电化学氧化技术因具有处理效果好、杀菌、无需添加催化剂,避免二次污染、操作方便等特点被应用于处理水中难降解、有毒有害的有机物和重金属等方面,并取得了不错的进展^[13,14]。

王庆国^[15]等人用电化学氧化法处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的实验表明,在水力停留时间为 3 h,进水流量为 1 m³/h,循环流量为 15 m³/h,电流

强度为 420 A 时, 原水 COD 浓度去除率可达 57.7%, BOD/COD 的比值显著提高。王光凯等^[16]将阳极氧化与电-Fenton 氧化技术结合起来, 应用于深度处理垃圾渗滤液。实验结果表明, 在一定时间下, 这种技术对 TOC、COD、色度以及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有很好的去除效果。欧阳超^[17]等人通过对采用电化学氧化法处理养猪废水中的氨氮的研究中发现, 在阳极表面, 氯离子转化为氯气, 氯气可与水反应进而生成有效余氯, 废液中的氨氮可以被有效余氯氧化, 从而达到去除的目的, 采用此种方法, 氨氮的去除率可达 98%。

电化学处理工艺仍然存在一些问题, 比如废水处理时间的问题、电极使用寿命的问题。在处理过程中, 往往会伴随一些新物质的产生, 影响电催化的效率。作为阳极的是金属电极, 在电催化过程中易被氧化, 导致电极寿命的降低。

2 结论及展望

高级催化氧化技术基于运用光辐照、电、声、催化剂, 有时还与氧化剂结合, 在反应中产生活性极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 再通过自由基与有机化合物之间的加合、取代、电子转移、断键等, 使水体中的大分子, 难降解有机物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质, 甚至直接降解成 CO_2 和 H_2O , 接近完全矿化。近年来, 更多的研究者越来越关注高级氧化技术与生物处理技术相结合的组合工艺, 希望通过降低处理成本, 提高处理效率来加强高级氧化技术的竞争力。这些技术的优化组合, 已成为高级氧化技术发展的新方向。

参考文献

- [1]冯波, 黄艳红, 梁静, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学[J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2085~2091.
 [2]朱亦仁, 鲁玲, 李爱梅, 等. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法草浆纸厂废水的影响因素研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(5): 91~95.

- [3]Luo Mingliang, Bowden D, Brimblecombe P. Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H_2O_2 [J]. Applied Catalytic B: Environmental, 2009, 85(3-4): 201~206.
 [4]潘汉平, 林亲铁, 邱川展, 等. 微波-Fenton 法处理 EDTA-Cu-Ni 废水的工况与效能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2906~2912.
 [5]A mey A Pradhan, Parag R Gogate. De gradation of pnitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1- 3): 517~522.
 [6]S ÖRENSEN M, WECKENMANN J. CyanoMat-Moderne Cyanidentgiftung mittels UV-Oxidation: Anwendungsbeispiele aus der Praxis [J]. Galvanotechnik, 2001, 92 (10): 2803~2812.
 [7]Aber S, Mehrazade H, Khataee A R. Preparation of ZnS nanocrystal and investigation of its photocatalytic activity in removal of C.I.lacide blue 9 from contaminated water [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 28 (1-3): 92~96.
 [8]王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 1. 降解产物分布及反应途径 [J]. 环境科学学报, 1995, 15 (4): 472~479.
 [9]王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究 2. 多相光催化氧化与直接光解反应的比较 [J]. 环境科学学报, 1998, 03: 38~42.
 [10]贾陈忠, 刘松, 张彩香, 等. 光催化氧化降解垃圾渗滤液中溶解性有机物[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 451~456.
 [11]Pan Chao, Dong Li. Fabrication of gold-doped titanium dioxide (TiO_2/Au) nanofibers photocatalyst by vacuum ion sputter coating[J]. Journal of Macromolecular Science: B, 2009, 48(5): 919~926.
 [12]王淑琴, 姚尽丰, 杨炜明. 氮钒共掺 TiO_2 的表征及其对甲醛的可见光催化性能[J]. 功能材料, 2015, 17: 87~91.
 [13] JANSSEN L J J, KOENE L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85: 137~146.
 [14]MARTINEZ-HUITLE C A, FERRO S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. Chem Soc Rev, 2006, 35(12): 1324~1340.
 [15]王庆国, 乐晨, 卓瑞锋, 等. 电化学氧化法处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液[J]. 环境工程学报, 2015, 3: 1308~1312.
 [16]王光凯, 史强, 孟祥顺, 等. 阳极氧化联合电-Fenton 氧化深度处理垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5377~5382.
 [17]欧阳超, 尚晓, 王欣泽, 等. 电化学氧化法去除养猪废水中氨氮的研究[J]. 水处理技术, 2010, 06: 111~115.

(上接第 49 页)

评估不确定度反映测量结果不能肯定的程度, 不确定度愈小测量结果的精密度愈高。从本文评估过程来看, 被测样品的不确定度主要由样品重复性测量、测量氮氧化物仪器量化、测量空气过剩系数仪器量化三个分量引入, 要想获得较小不确定度的测量, 必须选择精度高的仪器。

参考文献

- [1]魏昊. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 中国计量出版社, 2002.
 [2]国认实函[2006]141 号. 实验室资质认定评审准则.
 [3]《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》[S]. HJ 693-2014.