



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\) 在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

柯灵非,黄修玮.高级催化氧化技术在水处理中的研究进展[J].能源环境保护,2020,34(4):17-21.

KE Lingfei, HUANG Xiuwei. Research progress of advanced catalytic oxidation technology in water treatment[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(4): 17-21.

高级催化氧化技术在水处理中的研究进展

柯灵非,黄修玮

(大庆高新技术产业开发区规划建设设计院,黑龙江 大庆 163316)

摘要:介绍了高级催化氧化技术的原理及特点,分析了催化臭氧氧化、UV-Fenton、TiO₂光催化氧化、电催化氧化、湿式催化氧化、超临界水催化氧化、超声波催化氧化、微波辅助催化氧化等常用高级催化氧化技术的研究现状。指出了现有技术在工程应用中的局限性,讨论了工艺创新和新型催化材料开发的趋势。

关键词:高级氧化;羟基自由基;废水处理;催化氧化

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)04-0017-05

Research progress of advanced catalytic oxidation technology in water treatment

KE Lingfei, HUANG Xiuwei

(Design Institute of Planning and Construction, Daqing High-tech Industrial Development Zone, Daqing 163316, China)

Abstract: The principle and characteristics of advanced catalytic oxidation technology were introduced. The research status of common advanced catalytic oxidation technologies such as catalytic ozonation, UV-Fenton, TiO₂ photocatalytic oxidization, electrocatalytic oxidation, wet catalytic oxidation, supercritical water catalytic oxidation, ultrasonic catalytic oxidation and microwave-assisted catalytic oxidation was analyzed. The limitations of existing technologies in engineering application were pointed out, and the trend of process innovation and development of new catalytic materials was discussed.

Key Words: Advanced oxidation; Hydroxyl radical; Wastewater treatment; Catalytic oxidation

0 引言

随着化工行业的迅猛发展,大量高浓度难降解有机废水不断产生,这些废水如不及时处理而任意排放则会对周围环境造成不可逆转的影响。目前比较成熟而又廉价的水处理方法可分为物理法、化学法和生物法三大类。其中物理法仅限于污废水的预处理,虽然处理成本很低但出水水质往往不达标;生物法虽然处理成本较低,但通常对高浓度难降解的有机工业废水处理效果不佳;化学法因其适用性强而被广泛应用于工业废水的处理,但化学法需要不断投加化学药剂而造成水处

理成本偏高。为找到一种既高效又廉价的处理高浓度难降解有机废水的方法,人们开始关注催化氧化技术,通过催化作用来降低化学氧化法的水处理药剂成本,同时缩短反应时间,并将难降解有机污染物转化为易降解污染物或彻底氧化成二氧化碳和水,以达到排放或回用标准,即所谓高级催化氧化技术(AOPs)。

1 高级催化氧化技术的作用机理

高级催化氧化技术是一种运用光辐照、电、声、催化剂等与氧化剂结合的新型的水处理工艺,因其对难降解有机废水处理具有独到之处而倍受

人们关注^[1]。它基于化学氧化法发展而来,最大的特点就是在反应中产生大量的活性羟基自由(HO·),这些羟基自由(HO·)的氧化性极强,氧化还原电位仅次于氟,几乎能与所有的含氢化合物作用^[2-3]: $\text{RH} + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{R} \cdot + \text{H}_2\text{O}$,最终转化为 CO_2 和 H_2O 。

2 高级催化氧化技术的特点

高级催化氧化技术的化学反应过程受到原水水质、pH值、温度、反应时间、氧化剂和催化剂的种类及投加量等因素的影响,具有高效率、低能耗、可控性好、适用范围广等优点^[4]。

2.1 速度快、效率高

由于催化剂的作用,高级催化氧化技术在反应过程中可以产生更多的HO·,标准电极电位 Φ^0 为2.8 V,具有极强的氧化能力,仅次于氟(2.87 V),氧化彻底^[5]。同时,HO·具有很高的电负性或亲电性,其电子亲和能力为 $5.693 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,很容易进攻高电子云密度点,进攻具有一定的选择性,这对于含硝基、磺酸基、氯基等电子密度高的有机物的氧化具有独特的优势^[6],而含有这些基团的物质通常可生化性较差,甚至一般的化学氧化法都难以达到效果,因此高级催化氧化技术在处理这类废水时表现出速度快、效率高、矿化效果好等优势。

2.2 能耗低

高级催化氧化所涉及的过程为链式反应,其中HO·的产生是链的开始,而其他的自由基和反应中间体构成了链的节点,各种自由基之间或自由基与其他物质之间的相互作用导致自由基被消耗^[3]。整个反应一开始只需要能量来刺激它生成大量的HO·,而在反应进行过程中同时可产生能量提供给系统,使反应继续进行,直至反应链终止,因此和其他水处理方法相比,此法能耗相对较低。

2.3 可控性好

高级催化氧化技术属于水处理方法中的化学法,通过投加氧化剂和催化剂使链式反应不断地进行,来实现废水中有机物的降解去除。而化学反应过程可以通过控制反应条件和投加化学药剂的种类及质量来控制链式反应的进行及中止。

2.4 适用范围广

大量的HO·具有很强的氧化能力,几乎可以氧化所有的有机物^[7]。对于 BOD_5/COD 值较低、

生物降解效果不好的化工行业污水较适用。当某些特殊行业产生的废水里面含有有毒有害污染物,能够对微生物起到灭活作用时,采用生物处理方法不可行,此时高级催化氧化技术也是不错的选择。另外,高级催化氧化技术可以与生物法结合使用。作为生物处理方法的预处理,将难以降解的高浓度有机废水氧化,使水中的有机物断链,转化为可生物降解的小分子有机物,并通过后续的生物处理去除。组合工艺不仅可以达到处理污水和废水的目的,而且可以降低添加化学药品的成本。

3 高级催化氧化技术研究现状

3.1 催化臭氧氧化

催化臭氧氧化技术因其作用范围广、快速、高效、无污染等优点受到广泛的关注,其中催化剂的制备与应用是技术的关键^[8]。王春雨等^[9]对不同晶型二氧化锰催化臭氧氧化降解亚甲基蓝,不仅具有良好的脱色效果,并且有一定的矿化能力。刘馥雯等^[10]研究了NiO催化臭氧氧化降解水中双酚A的性能,结果表明,NiO催化剂的制备可以为催化反应提供更很多的活性中心,初始pH 6、臭氧流量10 mg/min、催化剂投加量1.0 g/L、反应时间75 min时,双酚A降解率为95.3%。毕立俊等^[11]采用臭氧电磁高级催化氧化+炭砂滤池深度处理工艺处理成分复杂、可生化性较差的汽车园生产废水,结果表明,COD、 NH_4^+-N 和SS去除率分别为96.0%、97.1%和98.2%,出水满足DB 12/599—2015排放要求,总处理费用为0.76元/t。冯华良等^[12]将臭氧/过二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS)、臭氧/过一硫酸盐(HSO_5^- , PMS)和臭氧/过氧化氢(H_2O_2)氧化体系用于处理老龄垃圾渗滤液,结果表明, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系效果最佳,在温度25℃、pH 6、 O_3 和 H_2O_2 投加量分别为3 g/h和2 125 mg/L、反应时间60 min时,能耗最低,且 BOD_5/COD 也由0.18增至0.26,但臭氧氧化的尾气需处理。

3.2 UV-Fenton 催化氧化

H_2O_2 氧化技术最常与 Fe^{2+} 结合使用以形成Fenton体系,引入UV可大幅提高HO·产率、降低 H_2O_2 和 Fe^{2+} 投加量^[13],同时UV-Fenton法还具有不引入杂质、无需后续固液分离处理等优点。姜妍等^[14]采用UV-Fenton法处理电镀厂高盐有

机废水,并对 Fenton、UV-H₂O₂和 UV-Fenton 法进行对比,结果表明,Fenton 与 UV 具有良好的协同作用,处理效果比单独使用 Fenton 和单独使用 UV 的处理效果之和高达 14.7%。尽管 H₂O₂氧化效果较好,但处理成本仍较高。

3.3 TiO₂光催化氧化

光催化氧化技术是通过氧化剂在光的激发和某些具有能带结构的半导体光催化剂的催化作用下产生强氧化能力的羟基自由基 HO·^[15],氧化分解有机物的。常用的光催化剂是纳米二氧化钛,它是一种新型无机功能材料,因其具有安全无毒、性能稳定、光催化氧化能力强等独特优点而被广泛应用^[16]。黄晓明等^[17]对纳米 TiO₂光催化氧化降解双酚 A 进行研究,结果表明,纳米 TiO₂可以降解双酚 A 及其中间产物,降解效率受 pH、紫外光强度、催化剂用量等因素影响。陈志铮等^[18]采用 UV+TiO₂光催化氧化法处理印染废水生化出水,结果表明,此法对色度去除效果好而对 DOC 去除效果不明显。由于光在污水中的穿透能力较弱,造成光催化氧化技术在工程应用中呈现氧化效率不高的问题。

3.4 电催化氧化

电催化氧化技术通过电极和催化材料的作用产生超氧自由基 O₂·、过氧化氢 H₂O₂、羟基自由基 HO·和其他活性基团被用来降解有机物^[19],该方法能彻底降解有机物,不易产生有毒中间产物,基本无二次污染,被称为“环境友好”技术。潘静^[20]采用电催化氧化法对多种含苯系物废水进行处理,结果表明,此法对 COD 的去除效果较好,去除率受 pH、电流密度、电解质浓度、反应时间等因素影响。马富军等^[21]人采用电-多相臭氧催化(E-catzone)技术处理高有机物含量、高含盐量和难生化的金刚烷胺制药废水,在原水 pH 值 12.5、电流密度 15 mA/cm²、O₃进气流速 0.4 L/min、O₃浓度为 60 mg/L、反应 60 min 时,COD 和 TOC 的去除率分别为 62%和 44%,其效果显著优于多相臭氧催化与电催化氧化。电催化氧化技术需要消耗电能,在工程应用中势必会增加水处理成本。

3.5 湿式催化氧化

湿式催化氧化法(Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)是利用空气在高温高压下将废水中的有机物催化氧化为二氧化碳和水,从而达到去除污

染物的目的。由于氧化过程发生在液相中,故称湿式催化氧化^[22]。其主要影响因素为:温度、压力、反应时间、废水性质与浓度。魏日出等^[23]以 Pt-Bi-CeO₂/AC 为催化剂,采用湿式催化氧化处理高浓度甲醛草甘膦(50 mg/L)工业废水,HCHO 和 COD 的去除率分别为 85%和 98.9%~85.7%之间,且催化剂的稳定性能良好。湿式氧化法目前存在的最大问题就是设备的密闭性以及设备防腐要求很高,设备成本较高,故目前工程应用较少。

3.6 超临界水催化氧化

采用超临界水作为氧化分解有机物的介质,由于超临界水对有机物和氧气都是极好的溶剂,有机物的氧化可以在富氧的均一相中进行,且不会因相间转移而受限制^[24]。同时,高的反应温度也加快了反应速率,并在几秒钟内达到了对有机物的高度破坏。此法具有效率高、处理彻底、反应速度快、不形成二次污染等优点,但对设备材质要求严格,目前设备的防腐、盐的沉淀、热量传递等问题仍有待解决。王捷^[25]以钛板、蜂窝堇青石为载体,对超临界 Ir-Ta 催化氧化降解焦化脱硫废液进行研究,考察不同影响因素(催化剂、温度、压力、反应时间和过氧比)对脱硫废液中 COD 和氨氮去除率的影响,结果表明,加入催化剂对污染物的降解有明显提高。超临界水氧化技术虽然可以无选择性地氧化几乎全部有机物,但因其设备制造困难以及设备结垢问题,限制了其在工程中的应用。

3.7 超声催化氧化

超声技术因其对难以降解的有毒污染物去除效果更好而成为研究的热点。一般认为,超声波场对溶液有三种作用:热学效应、机械效应和空化效应,其中空化效应能够增加 HO·产出量,对降解有机物起主要作用。徐慧娟等^[26]采用声催化氧化法对玫瑰红 B 溶液进行脱色处理,考察了 H₂O₂投加量、超声时间、超声频率、超声功率、pH 值、CuSO₄投加量以及溶液初始浓度等因素对脱色率的影响,通过对照实验证实超声催化氧化技术具有明显的处理效果,超声、H₂O₂和 CuSO₄的协同作用十分突出。超声设备简单、成本低,在水处理中更容易实现工程化。

3.8 微波辅助催化氧化

微波因其具有快速、高效、无污染等优点而

被广泛应用水处理行业,尤其微波与各种催化剂的协同作用大大提高了有污染机物的去除率和降解速度。苗肖君等^[27]以 Cu(II) 为催化剂采用微波辅助 Fenton 试剂氧化法对硝基苯酚(PNP)模拟废水进行处理,结果表明,该体系拓宽了 Fenton 反应的 pH 值,同时节约药品 20% 以上。目前关于微波催化氧化技术虽在工程上已有应用,但由于其设备加工存在瓶颈,造成其工程应用相对较少。

3.9 新型催化材料

由于催化氧化技术大多存在或成本高或效果不佳的问题,因此关于非均相催化材料的研究,越来越受到人们的关注。Afshin 等^[28]将实验室合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NaY 沸石用于 UV-H₂O₂ 体系降解头孢曲松(CTX),在 pH 4.0、CTX 20 mg/L、催化剂 1.17 g/L、H₂O₂ 30 mm 条件下,反应 90 min 后,CTX 可有效去除,并且连续 5 个循环,其重复利用率仍很高。目前对于高级催化氧化技术的研究主要集中在催化材料的制备上,以制备成本低、催化效果好、无污染、可重复使用的催化材料为目标。

4 结论与展望

高级催化氧化技术因其具有效率高、运行稳定、操作简便、氧化彻底、适用范围广、无二次污染、设备占地小等优点而越来越受到人们的关注。但目前高级氧化技术仍存在高耗能、高成本、对设备要求高等缺点,为了降低处理成本,近年来,以高级氧化技术为主结合生物处理方法的耦合/复合处理技术得到广泛研究,同时高效催化剂的研究也越来越多^[29]。未来,高级催化氧化技术将在高浓度难降解有机废水处理工艺中占据重要的地位。

参考文献

- [1] 蔡洁莹, 任博, 葛家利. 高级催化氧化技术在工业水处理中的应用 [J]. 能源环境保护, 2015, 29 (6): 1-3.
- [2] 马宁, 段欣悦, 赵全康. 铁碳微电解-Fenton 氧化工艺处理工业废水研究进展 [J]. 环境科学与管理, 2018, 43 (11): 71-75.
- [3] 陈传好, 谢波. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机理 [J]. 环境科学, 2000, 21 (3): 93-96.
- [4] 马婷婷. 高级催化氧化技术处理工业废水研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2015: 13.
- [5] 徐勇弟, 徐寿昌. 几种类 Fenton 试剂的氧化特性及在工业废水处理的应用 [J]. 上海环境科学, 1994, 13 (3): 26-28.
- [6] Takagi, Noriyooshi. Identification of hardly biodegradable organic substances in wastewater generated from coke plant [J]. Aromatik kusu, 1993, 45 (1-2): 30-34.
- [7] 张卿. UV-Fenton 试剂处理电镀废水中有机物的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2011: 9-10.
- [8] 吴俊, 罗丹, 全学军. 臭氧催化剂的制备及其应用研究进展 [J]. 化工进展, 2017, 36 (3): 943-950.
- [9] 王春雨, 侯永江, 刘璇, 等. 不同晶型二氧化锰催化臭氧氧化降解亚甲蓝废水 [J]. 环境工程学报, 2017, 11 (2): 908-914.
- [10] 刘馥雯, 卢艳秋, 严群. NiO 催化臭氧氧化降解水中双酚 A 的研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8 (3): 103-107.
- [11] 毕立俊, 刘振, 唐延东, 等. 臭氧电磁氧化+炭砂滤池处理汽车园生产废水 [J]. 水处理技术, 2019, 45 (5): 132-134.
- [12] 冯华良, 毛文龙, 王晓君, 等. 不同臭氧催化氧化体系处理老龄垃圾渗滤液的效果及能耗分析 [J]. 环境工程学报, 2020 (2): 1-15.
- [13] 张德莉, 黄应平, 罗光富, 等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展 [J]. 环境化学, 2006, 25 (2): 121-127.
- [14] 姜妍, 蒋林时, 苗时雨, 等. 紫外-Fenton 法处理高盐有机废水 [J]. 环境工程学报, 2016, 10 (5): 2349-2354.
- [15] 李凡修. 超声/微波辅助制备纳米 TiO₂ 及光催化性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008: 30-31.
- [16] Malato S, Blanco J, Maldonado M I, et al. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146 (3): 440-446.
- [17] 黄晓明, 余长亮, 熊光胜. 纳米 TiO₂ 光催化氧化降解双酚 A 研究 [J]. 江西化工, 2010, 33 (1): 91-94.
- [18] 陈志铮, 刘勇弟, 化艳娇, 等. 光催化氧化 (UV+TiO₂) 法处理印染废水生化出水及其各类有机物去除 [J]. 环境化学, 2013, 32 (9): 1792-1797.
- [19] 殷钟意, 李小红, 侯苛山, 等. 活性炭负载纳米 TiO₂ 电催化氧化处理染料废水 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (1): 150-153.
- [20] 潘静. 电催化氧化降解苯系废水的研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015: 69-70.
- [21] 马富军, 李新洋, 宗博洋, 等. 电-多相臭氧催化技术处理金刚烷胺制药废水 [J]. 中国环境科学, 2018, 38 (10): 3713-3719.
- [22] 孙勇. 微波辅助低温低压湿式催化氧化处理高浓度有机废水的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 15.
- [23] 魏日出, 陈洪林, 张小明. 湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘膦废水 [J]. 分子催化, 2013, 27 (4): 323-332.
- [24] 常双君. 典型炸药废水的超临界水氧化及其动力学研究

- [D]. 太原: 中北大学, 2008: 40.
- [25] 王捷. 超临界 Ir-Ta 催化氧化降解焦化脱硫废液的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016: 113-114.
- [26] 徐慧娟, 时圣金, 杨凤英. 超声催化氧化法对玫瑰红 B 溶液的脱色研究 [J]. 化学与生物工程, 2009, 26 (2): 65-68.
- [27] 苗肖君, 王楠楠, 赵姗姗, 等. 微波辅助 Cu (II) -Fenton 体系催化氧化处理对硝基苯酚废水 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (6): 2299-2305.
- [28] Takdastan A., Sadeghi H., Dobaradaran S., et al. Synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃ encapsulated NaY zeolites as solid adsorbent for degradation of ceftriaxone through heterogeneous catalytic advanced oxidation processes [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2020, 17: 725-734.
- [29] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展 [J]. 化工学报, 2017, 68 (3): 26-28.