

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0003.018

高级氧化技术的研究进展*

钱珍余¹, 王 涛², 安雅敏², 陈 梅¹, 蒋佳凌², 徐 瑞²

(1.重庆大学 城市建设与环境工程学院,重庆 400030;2 重庆工商大学 环境与生物工程学院,重庆 400067)

摘 要:高级氧化技术(AOPs)对高浓度、高毒性、可生化性差的工业废水有很好的降解效果;介绍了高级氧化技术的特点,并综述了化学氧化、光化学催化氧化、水热氧化技术、超声氧化技术以及高压脉冲放电等离子体等高级氧化技术及其在水处理中的应用。

关键词:高级氧化技术;水处理;有机污染物

中图分类号:0623 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-058X(2015)03-0083-05

随着我国经济的不断发展,以各种途径进入水体的有机污染的种类、数量和复杂性也不断的增加,使得水环境污染越来越严重,水环境质量急剧下降。传统的处理有机物的方法是生物降解和传统的物理-化学法。然而,部分化学性质稳定,难以被微生物和常见化学氧化剂降解,因此,高级氧化技术(AOPs)在不久的将来成为最好的选择。对化学氧化、电化学氧化、光化学催化氧化、湿式空气氧化、超声氧化法、超临界水氧化法以及高压脉冲放电等离子体等高级氧化技术及其应用进行了综述。

1 高级氧化的发展及特点

1.1 高级氧化的发展

Santiago 等人提到大多数 AOPs 的操作反应中,有很大的相似性,都是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)参与反应。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)具有极度不稳定性,光谱性,无选择性和化学反应速率极快,是一种强氧化剂,各种氧化剂的氧化电极电位^[1]见表 1。Yang Deng 等^[2]人也提到许多研究已经发现硫酸根自由基(氧化还原电位为 2.6 V)是一种比羟基自由基在污水处理中更有效,半衰期更长,更强的氧化剂。该类是基于硫酸根自由基的高级氧化技术(SR-AOPs)。

表 1 各种氧化剂的氧化电极电位

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

收稿日期:2014-10-15;修回日期:2014-11-20.

* 基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-006);重庆市城乡建设委员会资助项目(城科学 2009 第 119 号).

作者简介:钱珍余(1990-),女,重庆人,硕士研究生,从事水污染控制与资源化利用等研究.

1.2 高级氧化技术的特点^[3]

与传统的氧化技术相比,高级氧化技术具有较多特点:(1) 反应体系中产生大量的氧化性极强的自由基,如 $\cdot\text{OH}$ (氧化还原电位为 2.8 V), $\cdot\text{SO}_4^-$ (氧化还原电位为 2.6 V);(2) 反应速度快,大多数有机污染物在此过程中的氧化速率常数可以达到 $10^6 \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$;(3) 适用范围广,具有高氧化电位的自由基几乎可以将所有有机物氧化直至完全分解。

2 高级氧化技术的分类及应用

2.1 化学氧化技术

2.1.1 芬顿法与类芬顿法

1984 年,法国科学家 Fenton 在一项科学研究中发现酸性水溶液($\text{pH}=2\sim 5$)中,当 Fe^{2+} 和 H_2O_2 共存条件下可以有效地将酒石酸氧化芬顿法,因此将 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 组合体系命名为芬顿试剂,方法称为 Fenton 法。Fenton 法实际上就是利用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 通过电子转移等途径传播自由基链反应,将有机物氧化。但 Fenton 法也存在很多问题,比如 Fe^{2+} 用量大、 H_2O_2 的利用率不高,不能充分矿化有机物。光、超声和微波等被加入进 Fenton 工艺并在处理有机物方面取得了良好的效果^[4]。

Mehmet A 等人研究在向 Fenton 试剂中加入光化学(光-Fenton)和电化学(电-Fenton),处理水体中的除草剂敌草隆。实验结果发现 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 处理的敌草隆的氧化率和矿化率远远高于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和直接的 UV 系统,处理 3 h,敌草隆的降解率达到了 97.8%,其原因可能是光促进了 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 的量。在电-Fenton 系统中,电催化产生 $\cdot\text{OH}$,降解速率极快,电流为 300 mA 时,反应不到 6min 0.17 mmol 的敌草隆完全降解^[5]。

2.1.2 臭氧类高级氧化法

(1) O_3 氧化法:臭氧在水中有较高的氧化还原电位(2.07,仅次于氟),在常温下即可自行分解,产生氧化能力极强的单原子氧(O),羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等^[6]。近年为提高臭氧氧化效率相关组合技术出现,如 UV/O_3 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 。

(2) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 在引发剂(HO_2^-)作用下, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 形成 $\cdot\text{OH}$ 的反应。 O_3 与 H_2O_2 的解离态为过氧羟基离子(HO_2^-)引发剂的反应速率很快,所以 O_3 与 H_2O_2 的反应速率由第一步决定,而臭氧与未解离的 H_2O_2 反应可忽略捕集。

(3) O_3/UV : O_3/UV 组合不仅加速 O_3 的分解速度而且形成大量的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[1]。

(4) 其他 O_3 组合体系:Soon 研究了 O_3 、 UV/O_3 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 实验室规模处理水溶液中的二氧己烷的效果。结果发现 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 的 COD 处理较高。在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比为 0.5 时,COD 降解率最高,过多的 H_2O_2 会对 COD 降解有抑制作用,原因是过多的 H_2O_2 会捕获自由基 pH 为 10 时,降解速率最快,因此 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 系统要有一定的 pH 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 能有效降解二氧己烷^[7]。

Salem S 研究了 O_3/Fenton 法($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)处理成熟的填埋渗滤液,比较了单独的臭氧法、芬顿法和 O_3/Fenton 结合法处理填埋渗滤液的处理效果。结果发现芬顿剂摩尔比浓度、pH 和反应时间会影响该法处理生成渗滤液的效果,并且发现 O_3 单独处理的 COD,色度和氨氮去除率仅分别为 15%,27%和 0%。单独使用 Fenton 法的效果比单独的臭氧法好。 O_3/Fenton 法($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)的处理效果最好,COD,色度和氨氮去除率分别达到了 65%,98%和 12%。因此,控制好操作条件, O_3/Fenton 法能叫有效处理的处理填埋渗滤液^[8]。

2.1.3 基于硫酸根自由基的新型高级氧化技术

(1) 硫酸根自由基氧化机理。过硫酸盐包括过一硫酸盐(peroxymonosulfate 或 oxone)和过二硫酸盐

(peroxydisulfate 或 persulfate), 含有过氧基-O-O-, 是一类强氧化剂。在热、光(紫外线 UV)、过渡金属(Mn^{+} , $M=Fe^{2+}$ 、 Ag^{+} 、 Ce^{2+} 、 Co^{2+} 等)条件的激发下, 过硫酸盐活化分解为硫酸根自由基($\cdot SO_4^{-}$)。· SO_4^{-} 有一个孤对电子, 其氧化还有电位 $E^0=+2.6$ V, 远高于 $S_2O_8^{2-}$, 接近于羟基自由基·OH($E^0=+2.8$ V)理论上可以快速降解大多数有机物, 将其矿化成 CO_2 和无机酸。其氧化过程可从饱和碳原子上夺取氢和向不饱和碳上提供电子等方式实现^[9]。

(2) 硫酸根自由基氧化法的研究应用。Tugba 等对 PS(UV 协同过硫酸盐)系统、过氧化氢和过一硫酸盐(PMS)氧化过程进行评估, 并且比较了各体系降解苯酚的能力。结果发现·OH 和· SO_4^{-} 都能有效降解和矿化苯酚^[10]。Yang Deng 研究了 SR-AOP 同时去除填埋渗滤液中难降解有机物和氨氮, 其利用加热激发过硫酸盐, 产生· SO_4^{-} 。研究发现主要有 3 个影响 COD 和氨氮降解的因素, 即:T、pH 和化学剂量($S_2O_8^{2-}/COD$)。pH(3~4), 高温和高剂量有利于 COD 和氨氮的去除。SR-AOP 比基于·OH 的 HR-AOPs 更有效, 因为·OH 几乎不能氧化氨氮。而且, 与芬顿氧化法相比, SR-AOP 体系能获得更高的 COD 去除率。因此 SR-AOP 是一个更有前景的填埋渗滤液处理法^[10]。

2.2 光催化氧化技术

1972 年 Fujishima 和 Honda 发现了 TiO_2 单晶电极在光照条件下可持续发生氧化还原反应, 产生 H_2 和 O_2 。常采用的半导体催化剂有 TiO_2 、CdS 和 ZnO。光源可为紫外光、模拟太阳光和日光。还可利用自然条件, 如空气最为催化促进物^[11]。采用超声、电场、磁场、微波等物理场辅助光催化氧化, 可以提高光催化的氧化能力, 如超声-光催化技术、电场-光催化技术、磁场-光催化技术、微波-光催化技术等^[12]。Shinde 研究用太阳光的 TiO_2 光催化作用降解海水。进行了物理化学和细菌化学分析, 结果发现, 对于发展中国家, 光催化可能是一种以低成本和清洁可靠资源提高水质的具有前景的方法^[13]。

2.3 电化学氧化技术

在电解过程中产生大量的·OH, 正是这些氧化能力极强的·OH 使有机污染物得以氧化降解^[14]。BDD 电化学高级氧化技术处理有机废水, 析氧电位的值决定了阳极的性能, Ti/BDD 或 Di2-aChem 电极是目前析氧电位最高的电极(分别为 27、28 V), 对有机物具有强氧化能力^[15]。

2.4 水热氧化技术

(1) 湿式空气氧化技术(WAO), 影响湿式氧化技术的主要因素有主要有反应温度、反应压力废水的 pH 值、停留时间、反处理对象的性质和催化剂的投加情况等^[16]。Ángela Anglada 等研究了操作参数(包括停留时间、温度、 Cu^{2+} 浓度和 H_2O_2 浓度)对加 Cu^{2+} 和 H_2O_2 的湿式氧化法处理城市填埋渗滤液的 COD 去除的影响。结果发现温度是最大的影响因素, 温度和 H_2O_2 浓度的影响效果又取决于催化剂浓度, 因此 Cu^{2+} 的催化作用是至关重要的^[17]。

(2) 催化湿式氧化技术(CWAO)。刘鹏等学者将紫外引入催化湿式氧化技术, 以 Cu^{2+} 为催化剂, 处理处理油墨废水。结果发现通过引入高强紫外的 UV-CWOP 技术使催化湿式氧化工艺可以在常温常压条件下进行, 并对油墨废水达到很好的降解效果。在最优参数下, 含 9 500 mg/LCOD 的油墨废水处理 3 h, 出水水质 COD 降至 89 mg/L^[18]。常建勇等学者采用制备的复合负载型催化剂 $CuO-Co_3O_4/ZrO_2-CeO_2$, 处理在生产苯并三氮唑(BTA)过程中产生的高浓度有机废水。结果发现, 在保证最佳工艺条件时, COD_{Cr} 的去除率可达到 98.2%^[19]。Kang Jianxiong 研究了以 CuO/Al_2O_3 为催化剂的 CWAO 法与厌氧/好氧生物处理工艺联用处理生产维生素 B_6 产生的废水。结果发现, CWAO 法能将废水的可生化性(BOD_5/COD)从 0.1 提高到 0.8。总的 COD 降解率达到了 99.3%^[20]。

(3) 超临界水氧化法(SWCO)。超临界水氧化原理: 在具有液体和气体的性质的超临界水中加入分子氧, 活性氧与键能最弱的 C-H 作用产生自由基 $HO_2\cdot$, 它与有机物中的 H 生产 H_2O_2 , H_2O_2 进一步分解生产

·OH。·OH 最后经一系列反应将有机物氧化为 CO_2 和 H_2O , S 等元素氧化为盐类, 金属转化为氧化物^[21]。超临界水氧化原理: 在具有液体和气体的性质的超临界水中加入分子氧, 活性氧与键能最弱的 C-H 作用产生自由基 $\text{HO}_2\cdot$, 它与有机物中的 H 生产 H_2O_2 , H_2O_2 进一步分解生产 ·OH。·OH 最后经一系列反应将有机物氧化为 CO_2 和 H_2O , S 等元素氧化为盐类, 金属转化为氧化物^[22]。李贵贤等学者研究了采用间歇式超临界水氧化反应装置对垃圾渗滤液进行处理, COD_{Cr} 去除率可达 98.43%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率可达 96.61%^[23]。邱凯杰等学者研究了超临界水氧化法处理焦化废水, 结果发现在最优条件, 废水的 COD_{Cr} 去除率达 99.5%, 氨氮降解率达 90%^[24]。

2.5 超声氧化法

Shengnan Su 等研究了利用超声产生硫酸根自由基降解水溶液中的抗生素阿莫西林。研究了单独硫酸氢钾, 硫酸氢钾/ Co^{2+} , 硫酸氢钾/US 超声和硫酸氢钾/ Co^{2+} /US 各体系的对阿莫西林 COD 降解率, 结果发现硫酸氢钾<硫酸氢钾/ Co^{2+} <硫酸氢钾/ Co^{2+} /US, 在最佳反应条件下超过 98% 的 COD 被去除。说明硫酸根自由基氧化性强, 超声能大大的降低反应的能障, 能促进 COD 的降解^[25]。

2.6 高压脉冲放电等离子体技术

许开等采用高压脉冲放电等离子体技术对活性红 X-3B 染料废水进行处理, 考察了废水电导率、脉冲电压脉冲、频率针板间距以及曝气量对处理效果的影响。结果发现在最佳条件下, 活性红 X-3B 染料废水脱色率能达到 98.6%^[26]。

3 总 结

高级氧化技术能够快速、彻底的降解废水中的有机污染物, 在水处理方面已经得到了广泛的应用。为加速高级氧化技术在我国的应用, 需要进一步对各种高级氧化技术的机理、影响因素、反应动力学及反应器系统进行研究, 利用与其他工艺的协同作用, 开发价格低能耗低效率高的新工艺。

参考文献:

- [1] 白敏韵, 冷宏, 张启岳, 等. 高级氧化技术研究现状及其发展趋势[J]. 科技导报, 2011, 29(35): 1-2
- [2] YANG D, CASEY M. Sulfate Radical-advanced Oxidation Process (SR-AOP) for Simultaneous Removal of Refractory Organic Contaminants and Ammonia in Landfill Leachate [J]. WATER RESEARCH, 2011, 45: 2-5
- [3] 黄宏勋, 孙亚全, 陈明发, 等. 高级氧化技术在水处理中的应用[J]. 黑龙江环境通报, 2012, 36(3): 42-46
- [4] 张婷. 高级氧化技术的进展[J]. 广州化工, 2011, 39(14): 3-10
- [5] MEHMET A. Oxidative Degradation of Herbicide Diuron in Aqueous Medium by Fenton's Reaction Based Advanced Oxidation Processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 177: 3-4
- [6] 陈大伟, 俞春华. 浅析高级氧化技术在饮用水处理中的应用与发展[J]. 资源与环境, 2011(2): 4-5
- [7] SOON C K. Treatment Characteristic of 1,4-dioxane by Ozone-based Advanced Oxidation Processes [J]. Industry and Engineering Chemistry, 2012, (18): 17-19
- [8] SALEM S. New Treatment of Stabilized Leachate by Ozone/Fenton in the Advanced Oxidation Process [J]. Waste Management, 2012, 32: 27-30
- [9] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧珍, 等. 过硫酸盐活化高级氧化技术[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 7-8
- [10] TUGBA O, IDIL A. Comparison of Sulfate and Hydroxyl Radical Based Advanced Oxidation of Phenol Chemical Engineering [J]. Waste Management 2012(8): 1108-1117
- [11] 叶向德, 白平, 王竞博. 废水处理中的 TiO_2 光催化氧化技术[J]. 甘肃科技, 2011, 27(2): 8-9
- [12] 谢建华, 王雪琪, 李凡修. 基于光催化的高级氧化技术研究进展[J]. 科技创新导报, 2008, 22: 9-12
- [13] SHINDE S S, BHOSALE C H, RAJPURE K Y. Photocatalytic Activity of Sea Water Using TiO_2 Catalyst Under Solar Light [J].

Photochemistry and Photobiology, 2011(9):1211-1215

- [14] 赵苏,杨合,孙晓巍.高级氧化技术机理及在水处理的应用进展[J].2004,18(3):10-13
- [15] 张冀,张荣庆,马静,等.BDD 电极化学高级氧化技术用于有机废水的处理[J].中国给水排水,2006,22(24):10-14
- [16] 张艳花,时懂宇,田大明,等.湿式氧化技术原理、工艺与运用[J].化工时刊,2010,24(11):11-15
- [17] ANGELA A. Treatment of Municipal Landfill Leachate by Catalytic Wet Air Oxidation: Assessment of the Role of Operating Parameters by Factorial Design [J]. Waste Management,2011,31:11-14
- [18] 刘鹏,李朝林,陆钢,等.紫外催化湿式氧化工艺降解油墨废水[J].环境工程学报,2012,6(7):11-12
- [19] 常建勇,刘伟.催化湿式氧化技术处理苯并三氮唑生产废水的研究[J].黄河水利职业技术学院学报,2011,23(4):12-17
- [20] KANG J. Integrated Catalytic Wet Air Oxidation and Biological Treatment of Wastewater from Vitamin B6 Production [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2011,36:12-18
- [21] 郑晓鹏,翁丽梅,李林鸿,等.超临界水氧化技术及其应用[J].辽宁化工,2010,39(8):12
- [22] 李贵贤,王天烽,张彩霞.超临界水氧化法处理垃圾渗滤液的试验研究[J].武汉科技大学学报,2011,34(1):12-15
- [23] 邱凯杰,王增长.超临界水氧化法处理焦化废水的试验研究[J].工业用水与废水,2012,43(2):22-25
- [24] SU S. Degradation of Amoxicillin in Aqueous Solution Using Sulphate Radicals under Ultrasound Irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry,2012,19:13-17
- [25] 许开,彭会清,董冰岩.高压脉冲放电等离子体处理活性红 X-3B 染料废水[J].化工环保,2011,31(3):13-16

Research Progress in Advanced Oxidative Process Technology

QIAN Zhen-yu^{1*}, WANG Tao², An Yamin²,
CHEN Mei¹, JIANG Jialing², Xu Rui²

(1.Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2.Faculty of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Industrial effluent with high concentration, high-toxic, low biodegradability can be degraded effectively by advanced oxidation processes which is one of the focus in water treatment field today. This paper summarizes the characteristics of advanced oxidation process and the application of AOPs such as chemical oxidation, photochemical oxidation, photocatalytic oxidation, hydrothermal oxidation, ultrasonic oxidation and high voltage pulsed discharge plasma in water treatment.

Key words: Advanced Oxidative Process; water treatment; organic pollutants