

# 污染治理中的高级氧化技术

张腾云, 钟理, 詹怀宇

(华南理工大学化工学院, 510640, 广州)

[摘要] 高级氧化技术在污染治理领域的研究异常活跃. 文章介绍了各种高级氧化技术原理及其应用, 探讨了高级氧化技术研究热点问题, 分析了高级氧化技术的主要发展方向.

[关键词] 高级氧化技术, 污染治理, 降解

[中图分类号] X506, [文献标识码] A, [文章编号] 1672- 1292- (2004)01- 0016- 04

当前环境问题已成为全球瞩目的焦点, 减少环境污染, 保护生态平衡, 是当代化学家面临的重大课题. 目前在污染治理方面尽管开发了一系列工艺处理技术, 但总体来说还不令人十分满意. 研发新型高效治理技术一直是污染治理方面的热点. 在 20 世纪 80 年代兴起的高级氧化处理技术, 由于能有效地处理各种形态的污染物, 引起了众多化学家的广泛重视, 并相继展开了该方面的研究工作. 高级氧化技术是一门新型的污染治理技术, 如何强化氧化过程、弄清楚各种有机物氧化降解机理、开发低成本氧化工艺、广谱地处理各种难降解有机污染物等, 仍面临着不少难题. 因此了解并把握目前各种氧化处理技术及该领域技术前沿, 无论对新一代化学家还是环境工作者, 都具有重要的理论与实践意义.

## 1 高级氧化技术及其应用

### 1.1 化学氧化技术

化学氧化技术是各种高级氧化技术的基础, 它是使用化学氧化剂将污染物氧化成微毒、无害的物质或转化成易处理的形态. 常用的化学氧化剂包括  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{FeO}_4$  等.

$\text{O}_3$  是一种强氧化剂, 几乎可以与元素周期表中除铂、金、铌、氟以外的所有元素反应, 特别是在酸性溶液中, 其标准氧化还原电位  $E^0 = 2.07\text{ V}$  仅次于氟, 具有极强氧化能力.  $\text{ClO}_2$  是公认的安全消毒剂, 其杀灭微生物的能力高于氯气 7 倍, 同时二氧化氯遇水能迅速分解生成多种强氧化剂, 在水处理中有广泛应用.  $\text{H}_2\text{O}_2$  的标准氧化还原电位仅次

于臭氧, 高于  $\text{ClO}_2$ , 能直接氧化水中有机污染物和构成微生物的有机物质.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  为无机强氧化剂, 主要用于去除微污染有机物、氧化助凝及控制氯化副产物等.  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  是一种比  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{O}_3$  等氧化能力更强的氧化剂, 具有优异的混凝助凝作用、优良的杀菌作用、高效的脱味除臭功能. 由于  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  具有较高的稳定性和选择性, 且副产物为无毒的  $\text{Fe}(\text{III})$ , 因而是一种绿色氧化剂. Virender Sharma<sup>[1]</sup> 对  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的性能和应用作了全面阐述, 指出  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  是废水处理领域最有前景的化学氧化剂.

化学氧化技术主要用于水处理领域, 在有机废气治理中也得到一定应用.

### 1.2 催化氧化技术

催化氧化技术是在各种氧化技术中有选择性地引入催化剂, 提高氧化速率, 缓和反应条件. 特别适于处理难降解和高浓度有机污染物. 著名的 Fenton 技术就是催化技术成功应用的一个典范. 催化氧化技术在气态污染物处理方面主要有机动车尾气净化、 $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  废气催化净化、有机废气催化燃烧等<sup>[3]</sup>, 在液态污染物处理上主要有催化湿式氧化技术、催化超临界水氧化技术等.

### 1.3 湿式氧化技术

湿式氧化技术(Wet Air Oxidation, WAO)是指高温高压下, 以空气中的氧为氧化剂(也可用其它氧化剂), 在液相中将有机污染物氧化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机物或小分子有机物的化学过程. WAO 技术最初是由美国化学家 F J Zimmermann 于 1944 年提出的, 其理论基础在于: 任何含水的可燃性有机化合物都可在高温高压下与氧发生反应.

收稿日期: 2003- 12- 04.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(031424)及华南理工大学制浆造纸国家重点实验室开发基金资助课题(0214).

作者简介: 张腾云, 1967-, 博士研究生, 主要从事水处理及污染控制等方面的研究. E-mail: celzhong@sut.edu.cn.

通讯联系人: 钟理, 1956-, 教授, 博士生导师, 主要从事化学工艺等方面的研究.

湿式氧化技术应用范围广,处理效率高,几乎可无选择性地氧化各类高浓度有机废水,特别是毒性大、常规方法难降解的废水.因而在废水处理方面得到广泛应用与发展.目前主要应用领域有造纸废水、活性污泥、氰化物废水、农药等工业废水.

#### 1.4 超临界水氧化技术

超临界水氧化技术(Supercritical Water Oxidation, SCWO)是指在水的超临界状态下,将废水中的有机污染物氧化去除的方法.它是在 WAO 技术基础上发展起来的.由于大多数有机物和氧都能溶解在超临界水中,加上超临界流体独特的传质与溶解特性,因而 SCWO 技术继 WAO 技术之后又成为人们研究的活跃领域.

SCWO 技术目前还处于应用研究阶段.国外的研究大多处于中试期,我国在这方面的研究起步较晚,仍处于实验阶段.

#### 1.5 电化学氧化技术

电化学氧化技术(Electrooxidation)去除有机污染物是电氧化与化学氧化技术的结合.包括直接电化学转化(即通过阳极氧化使有机污染物和部分无机污染物转化为无害物质,阴极还原去除水中的重金属离子)和间接电化学转化(即通过电化学反应产生的氧化还原剂使污染物转化为无害物质).

电化学氧化技术主要集中在处理具有生物毒性的难降解芳香族化合物方面.

#### 1.6 光催化氧化技术

光催化氧化技术(Photocatalytic Oxidation, PCO)处理污染物是近十几年来兴起的一门新技术,目前在污染治理技术领域的研究很活跃.其基本原理是:半导体光催化剂,包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等,受到光照后,形成电子-空穴对,在水中能产生氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,从而将污染物氧化降解.

利用紫外光(Ultraviolet, UV)辐射强化氧化处理,加速污染物的氧化降解,使一些难发生的反应顺利进行,大大提高了氧化降解速率.目前应用较多的 UV 技术有:  $\text{UV}/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{TiO}_2$  工艺等.光催化氧化技术对工业废水具有很强的处理能力,尤其适用于处理气相污染物<sup>[4]</sup>.

#### 1.7 超声波氧化技术

超声波氧化技术(Supersonic Oxidation)是近年来兴起的一项新的污染治理技术.其基本原理是,水体中的微气核在超声波场作用下发生震荡、生长、崩溃、闭合过程,该过程是集中声场能量并迅速

释放,在空化气泡崩溃的极短时间内,空化气泡及周围的极小空间内出现热点,产生高温和超高压引发产生氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,直接或间接作用于有机污染物,使其降解.因而是集高级氧化、超临界氧化、焚烧(直接热分解)于一体的高级氧化处理技术.

超声波氧化技术主要用于去除水中难降解有机污染物,目前仍处于探索阶段,国内外学者的研究都很活跃.

#### 1.8 微波氧化处理技术

微波氧化技术(Microwave Oxidation)是利用能强烈吸收微波的“敏化剂”把微波能传递给那些不直接明显吸收微波的有机物质,从而诱发化学反应,使这些有机物被氧化降解.

微波氧化技术也是国内外学者研究难降解有机物处理的热点技术之一.如王金成<sup>[5]</sup>利用微波技术,研究了活性艳蓝 KN-R 溶液脱色的可行性,效果良好.国外学者也作了不少研究<sup>[6,7]</sup>.

#### 1.9 紫外光(UV)助氧化技术

利用紫外光(Ultraviolet, UV)辐射强化氧化处理,加速污染物的氧化降解,使一些难发生的反应顺利进行,大大提高了氧化降解速率.目前应用较多的 UV 技术有:  $\text{UV}/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{TiO}_2$  工艺等.

## 2 高级氧化技术存在的问题及研究热点

高级氧化技术作为一门新型有效的污染治理技术,国内外尽管已作了大量的研究,开发了不同的氧化处理工艺,然而由于研究探索时间短,其基础理论工作还不十分完备,再加上实际污染系统的复杂多样性,使得高级氧化技术无论在理论研究上还是实践应用上都存在不少有待研究解决的问题.从国内外研究报道文献看,高级氧化技术领域研究的热点问题主要有以下几类.

#### 2.1 低成本高效氧化剂及其催化剂的研发

研究开发并生产低成本高效的氧化剂是高级氧化技术大规模工业化的基础.目前主要应用的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{ClO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{FeO}_4$  等不是制造成本偏高就是工业化生产存在一些难题.从而制约了高级氧化技术大规模工业化的实施过程.因而化学氧化剂的研发与生产一直是化学家们研究的热点.

#### 2.2 高级氧化技术中催化剂的研发

90%以上的化学反应与催化剂有关,每一种新型催化材料的发现及新催化工艺的成功应用都会

引起相关工艺的重大变革. 同样在高级氧化技术领域, 催化剂的应用起着至关重要的作用. 然而在复杂的污染系统中, 要找到活性好、稳定性强、适用对象广等性能好的催化剂并非易事. 特别是尾气净化催化剂、光氧化催化剂、超临界水氧化催化剂、湿式催化氧化催化剂等的研制一直是高级氧化技术领域催化剂研究的热点. 在美国由于现有的催化技术不能满足未来严格的排放法规, 使得从发动机尾气中消除氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的催化技术一直未能实现工业化. Seong 等<sup>[8]</sup>研究了选择性催化降解 NO 的新型催化剂  $\text{Pt}/\text{ZSM}-5$  的制备和预处理过程, 结果表明  $\text{Pt}/\text{ZSM}-5$  系催化剂具有独特的低温活性和较宽的温度带, 有望成为满足未来排放法规最有前景的催化剂.

### 2.3 氧化动力学与反应机理的探讨

有机物氧化机理的探讨对于强化反应过程、设计反应器、开发氧化工艺、提高污染治理效率等具有重要的理论与实践意义. 然而由于有机污染物复杂多样, 不同的物质具有不同的结构和性质, 其氧化降解机理千差万别, 因而探讨不同有机污染物的氧化降解机理成为化学家们研究的热点. 国内外学者在这方面都作了大量研究工作. 钟理等研究了三氯乙烯和苯的臭氧化机理. 宋卫锋等<sup>[9]</sup>用高效液相色谱法研究了电解催化降解有机污染物的机理, 证明电解催化氧化技术属于能产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的高级氧化技术范畴. 潘志颜等<sup>[10]</sup>对乙酸在超临界水中氧化分解的动力学进行了研究. Jayaweera P M 等<sup>[11]</sup>研究了通过光催化氧化预处理将水溶液中  $\text{As}(\text{III})$  转化成  $\text{As}(\text{V})$  的反应机理, 从而为全部从水中去除 As 提供了可行的方法. NO 及  $\text{NO}_x$  与碳水化合物化合物的反应虽进行了广泛的研究, 却没有一个满意的动力学模型. Agustin 等<sup>[12]</sup>提供了一种  $\text{NO}_x$  降解动力学模型, 有助于人们进一步加深对其机理的认识.

### 2.4 强化传质的研究

声光电波、催化技术等的应用显著提高和强化了反应过程的速率, 化学强化处理也有了进一步的研究, 而传质过程的强化往往为人们所忽视. 近年来高级氧化过程中传质强化技术已引起众多学者的注意. 钟理等<sup>[1]</sup>探讨了水体中污染物降解过程的强化技术, 指出撞击流反应器(impinging-stream reactor)是一种新颖的强化传质和反应过程的技术, 有待于进一步研究. Burns JR 等<sup>[13]</sup>研究了旋转填料床(rotating packed beds)这种主动强化传递过程技术的操作性能参数, 为其设计开发提供了一定的理

论基础.

### 2.5 声光电波等技术在高级氧化工艺中的应用研究

污染治理作为一门应用学科, 其研究与开发已远远超出传统的学科范畴, 多学科交叉是其重要特色. 正如前文所述, 众多学者正致力于将声光电波等技术应用于氧化工艺中, 形成了污染治理领域的最大研究热点.

白波<sup>[14]</sup>等研究了光催化降解酸性粒子元青染料, 结果表明超声波的引入大大提高了纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解酸性粒子元青染料的速率. Junwang Tang 等<sup>[7]</sup>用微波加热技术将 NO 降解为  $\text{N}_2$ , 具有奇异的效果, 常规处理需要  $420^\circ\text{C}$  的高温, 采用微波技术, 可大幅度降低温度, 而且所用催化剂  $\text{Co}/\text{HZSM}-5$ ,  $\text{Ni}/\text{HZSM}-5$  等在  $260\sim 360^\circ\text{C}$  的较宽温度带内仍有较好的活性. Canizares P 等<sup>[15]</sup>研究了电氧化技术处理含酚废水, 研究表明过高的电流密度会降低电氧化(electrooxidation)速率, 指出电氧化降解污染物要注意考察电流密度的影响.

### 2.6 高级氧化工艺的开发

利用各种技术开发高效的氧化工艺, 增大系统处理量, 降低操作费用, 提高处理效率, 尽管技术上有难度, 但一直是研究的热点. 例如湿式氧化工艺在 20 世纪 50 年代开发了 Zimpro 工艺, 20 世纪 70 年代发展为 Wetox 工艺, 20 世纪 90 年代出现了 Vertech 工艺和使用超声波装置的 Kenox 工艺. 如今又成功开发了使用射氧装置的 Oxyet 工艺, 极大地提高了两相流体的接触面积, 强化了氧在液体中的传质. 又如  $\text{O}_3$  是 1906 年首先在法国发现的, 并用做水处理剂, 直到 1976 年才发现 UV 光、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的协同作用, 经过多年研究到 1984 年在 California 建成第一座  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  联合工艺处理废水的装置. 目前该工艺仍然存在不少需改进的地方. 例如如何减少水相中固体颗粒的数量, 使污染颗粒获得更多的 UV 光; 又如, 如何使用电子束加速器(electron-beam accelerator)提升液流跃动速度, 以便加速有机污染物的氧化降解.

## 3 高级氧化技术发展方向

在环保问题日益严峻的今天, 越来越多肩负环保使命的学者投身于污染治理技术的应用与开发中. 作为污染治理的一种有效手段, 高级氧化技术发展方向更值得人们关注. 结合国内外研究现状, 高级氧化技术发展主要集中集中在以下几个方面.

### 3.1 现有氧化技术与工艺的不断完善与改进

现有的氧化技术都存在一定的适用范围和局

限性, 许多技术处理费用偏高, 难以实施, 而且处理效果无法令人完全满意. 如前所述在汽车尾气净化方面, 现有的催化技术就难以满足未来排放法规的要求. 因此对现有工艺技术应在氧化剂开发、催化剂研制、反应器设计、工艺条件等方面不断寻求突破, 以寻找更完善的技术.

### 3.2 各种技术的联合运用

单一的氧化工艺有时难以取得理想的效果, 将各种技术联合运用才能有效地处理各种复杂的污染系统. 然而采用何种工艺组合, 需视具体情况而定. 现在出现的光电催化氧化技术、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>联合工艺就是多种技术联合运用的典范.

### 3.3 运用新技术开发新的氧化工艺

污染治理属多学科交叉的范畴, 如何将各学科中的新技术应用到高级氧化工艺中, 开发新的污染治理技术是高级氧化技术发展的主要方向. 例如目前的热点之一是将声光电磁波等技术与氧化工艺结合, 使其工业化; 又如国外学者考虑将电子束加速器应用于高级氧化工艺中; 正在开发的藕合 O<sub>3</sub> 氧化的磁混凝一体化废水反应器是强化 POPs、PAHs 等污染物降解的又一新工艺; Monneyron P<sup>[16]</sup> 等还探讨了高级氧化技术与吸附技术联合处理工业废物的新工艺. 随着人们对高级氧化技术及机理的深入研究, 新的藕合氧化工艺还会不断涌现.

#### [参考文献]

[1] Virendir K Sharma. Potassium Ferrate: An Environmentally Friendly Oxidant[J]. *Advance in Environmental Research*, 2002, 6(2): 143~156.

[2] Donald E. Catalytic System Abates VOCs and NOx[J]. *Environmental Progress*, 2002, 21(2): 121~126.

[3] Motohisa Kamijo, Maki Kamikubo, Hiroshi Akama, *et al.* Study of an oxidation catalyst system for diesel emission control utilizing HC adsorption[J]. *JSAE Review*, 2001, 22(3): 277~280.

[4] Jeffrey C S Wu, Zhian Lin, Jenwei Pan, *et al.* A Novel Boron Nitride Supported Pt Catalyst For VOC Incineration[J].

*Applied Catalysis*, 2001, 219(1-2): 117~124.

[5] 王金成. 微波辐射处理染料废水可行性的研究[J]. *环境科学学报*, 2001, 23(3): 443.

[6] Sanz J, Lombrana J I, De Luis A M, *et al.* Microwave and Fenton's Reagent Oxidation of Water[J]. *Environ Chem Lett*, 2003, 1(1): 45~50.

[7] Juwang Tang, Tao Zhang, Donghai Liang, *et al.* Reduction of NO By CH<sub>4</sub> With Microwave Heating[J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(1~2): 59~63.

[8] Seong IHL Woo, Do Kyoung Kim, Yong Ki Park. Wide Temperature Window in The Catalysis Activity of Novel Pt/ZSM-5 Prepared By A Sublimation Method For Selective Catalytic Reduction of NO[J]. *catalysis Letters*, 2003, 85(1~2): 69~72.

[9] 宋卫锋, 林美强, 倪亚明. 电解催化降解有机污染物机理的高效液相色谱研究[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(3): 22~25.

[10] 潘志毅, 林春绵, 周红艺, 等. 乙酸在超临界水中氧化分解的动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2003, 17(1): 101~105.

[11] Jayaweera P M, Godakumbura P I, Pathiratne K A S. Photocatalysis Oxidation of As(III) To As(V) in Aqueous Solutions: A Low Cost Pre-oxidative Treatment For Total Removal of Arsenic From Water[J]. *Current Science*, 2002, 84(4): 541~543.

[12] Agustin Bueno lopez, Avelina Garcia garcia, Jose Antonio Caballersuarez. Development of A Kinetic Model for The NOx Reduction Process by Potassium-Containing Coal Pellets[J]. *Environment Science & Technology*, 2002, 36(24): 5447~5461.

[13] Burns JR, Jamil J N, Ramshaw C. Operating Characteristics of Rotating Packed Beds[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(13): 2401~2415.

[14] 白波. 超声波催化降解酸性粒子元青染料的研究[J]. *化工环保*, 2002, 22(6): 319~323.

[15] Canizares P, Martinez F, Carciagomez J, *et al.* Combined Electrooxidation and Assisted Electrochemical Coagulation of Aqueous Phenol Wastes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 33(11): 1241~1246.

[16] Monneyron P, De La Guardia A, Manero E, *et al.* Co-treatment of industry air streams using A.O.P. and adsorption processes[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2003, 5(3): 167~174.

## Advanced Oxidation Technology for Waste Treatment

Zhang Tengyun, Zhong Li, Zhan Huaiyu

(School of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, PRC)

**Abstract:** The research on advanced oxidation technology (AOT) in the field of waste treatment is very active. The fundamentals and applications of various AOTs have been introduced. The main issues of AOT research fields are discussed, with the development trends of AOTs proposed.

**Key words:** advanced oxidation technology, waste treatment, degradation

[责任编辑: 刘健]