

高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展

温东辉 祝万鹏

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 在催化氧化法的研究发展中,产生出湿式催化氧化法、光催化氧化法,均相催化氧化法和多相催化氧化法 4 个分支。在实质上,它们都对氧化剂的分解产生催化作用,以加快废水中有机物与氧化剂之间的化学反应。由于某些强氧化剂可在催化作用下产生更强氧化性的基团,能够使一些高浓度难降解的有机物氧化分解,因此催化氧化法成为处理高浓度难降解有机废水的一项重要的高新技术。本文将对催化氧化法的研究发展、应用情况分类予以介绍。

关键词 催化氧化,有机废水,氧化剂。

许多工业废水都具有有机物浓度高、生物降解性差甚至有生物毒性等特点,国内外对此类高浓度难降解有机废水的综合治理都予以高度重视。目前部分成分较简单、生物降解性略好、浓度较低的废水都可通过组合传统的工艺得到处理,而浓度高、难以生物降解的废水的治理工作在技术和经济上都有很大困难。近年来,这方面的研究十分活跃,新技术、新工艺、新药剂不断被开发出来,催化氧化法即属于一项具有竞争力的新技术。

1 催化氧化法的研究发展

催化氧化法是对化学氧化法的改进与强化、根据所采取的不同改进措施,发展出湿式催化氧化法、光催化氧化法、均相催化氧化法和多相催化氧化法(如表 1)。

表 1 各催化氧化法比较

方法	作用原理	优 点	缺 点	研究方向
湿式催化氧化法	对系统加压加温,可利用已有的工业催化剂,使反应迅速完成。	处理效率高,以空气、O ₂ 作氧化剂将废水中众多有机物完全氧化为 CO ₂ 、N ₂ 和 H ₂ O,不需再进行后处理即可达标。	需要高温、高压的设备与配套设施,催化剂损耗很大,易发生中毒、致污等现象而失活。	研究适合于温和条件下,对有机污染物氧化分解有广谱催化活性的催化剂。
光催化氧化法	在反应过程中辅以紫外光照,使氧化剂 H ₂ O ₂ 、O ₃ 吸收光能迅速分解形成·OH 自由基,攻击水中有机物基团,使之分解。	处理效率提高,氧化剂利用效率提高,处理过程中不带入其它杂质	需要紫外线发生装置,需拆换。反应选择性差,废水有机物的光解常受其它竞争反应的干扰,可能产生更毒的物质	在光催化氧化反应装置中加入半导体型催化剂,提高反应选择性;还可组合 H ₂ O 和 O ₃ ,强化光解反应。
均相催化氧化法	向反应体系中投加可溶性的酸、金属盐等物质,通过引发 O ₃ 、H ₂ O ₂ 的自由基型反应并不断再生而对水中有机物氧化反应起催化作用。	处理效率较高,均相催化剂以分子或离子水平独立起作用,活性高。	催化剂无法回收,药剂费用偏高,处理过程中向水中带进其它杂质。	组合 H ₂ O ₂ 和 O ₃ 及紫外光照,使反应速率最大限度地得到提高。
多相催化氧化法	向反应体系中装入固体催化剂,对有机物氧化分解的催化作用在催化剂表面进行。	固体催化剂寿命长,易活化、再生、回收,容易与废水分离,便于连续性操作。	处理效率不稳定,催化剂与废水性质是否匹配对处理效率影响很大。	研制广谱高效的催化剂,并对其运行周期予以考察,作经济性分析。

2 湿式催化氧化法

湿式催化氧化法始于 70 年代,此后一些工

业发达国家研究进展较快。Seiichiro 等人^[1]考察

了贵金属-半导体催化剂在有机物湿式氧化中的活性,发现 Ru/CeO₂ 是效果最好的,对一些结构简单的醇、酰胺、醛、酸等有机物,其活性超过实际污水处理中使用的均相铜催化剂。我国在 80 年代也开始了这方面试验研究,胡克源等人^[3]研究了 5 种国产催化剂应用于湿式催化氧化法对几种典型有机污染物的催化初活性;江义等人^[2]采用 Pt/TiO₂ 催化剂,在高压釜中 250℃ 液相条件下对焦化厂等工业废水以及由氨、吡啶等组成的模拟废水进行了氧化试验。他们均发现几种催化剂对不同污染物有不同程度的催化氧化活性,但催化效果都是显著的。例如 WT-501 催化剂可使焦化废水 COD 去除率达到 93.2%,NH₃ 去除率达到 99%^[6]。

湿式催化氧化法需要高温,高压的设备,因此在化工厂、焦化厂等企业内,如将淘汰下的一些设备进行改造,处理厂内车间排放的高浓度难降解废水,将收到环境、经济双重效益。

3 光催化氧化法

光催化氧化法是目前催化氧化法中研究较多的一项技术,常用的氧化剂为 H₂O₂ 和 O₃,在化学氧化和紫外光辐射的共同作用下,系统的氧化能力和反应速率都远远超过单独使用氧化剂或紫外辐射所能达到的效果。

William H Glaze 等人^[4]在研究 O₃ 分解产生 ·OH 自由基的过程中,发现辅以紫外光辐射可加快 O₃ 分解,而且作用方式和向 O₃ 氧化系统中投加 H₂O₂ 而提高 O₃ 分解一样。UV/O₃ 法对易光解的有机物作用效果最为明显。Young Ku 和 Shu-Chu Ho^[5]对不可生物降解的氯酚进行光催化氧化研究,分别改变 pH、溶液氧、氧化剂种类和浓度等条件在一间歇式反应器内进行试验,发现紫外光照条件下,溶解氧对氯酚分解作用很小,而次氯酸钠、过氧化氢等氧化剂在一定投加量后对氯酚分解有很大帮助。

李田^[6]将光催化氧化法又严格分为“将紫外光辐射和氧化剂结合使用的光激发氧化法”和“以 N 型半导体为敏化剂的光催化氧化法”,这 2 种光化学氧化过程对许多难降解有机物(如多氯

联苯等)都有迅速的反应去除效果。目前,O₃/UV 光激发氧化法已被美国环保局指定为多氯联苯废水处理的最佳实用技术;光催化氧化法在近年也逐步受到关注。David F. Ollis 和 Craig Turchi^[7]分析了 UV/O₃、UV/H₂O₂ 以及 UV/O₃+H₂O₂ 等光激发氧化过程中,污染物和溶解的氧化剂的直接光反应由溶液相化学过程控制,而非均相的光催化氧化过程中,非均相催化剂的光反应由催化剂表面反应控制;他们还总结了多种有机污染物光催化氧化的速率方程并简化了对流-运移方程以便于光反应器的设计。

可作为催化剂的 N 型半导体中,TiO₂ 性质最优。Keiichi Tanaka^[8]等人对 3 种农田化学品进行光催化氧化研究,选用 TiO₂ 作催化剂,效果良好。近年来我国在光催化氧化的试验研究中也取得可喜进展。曹曼等人^[9]用 TiO₂ 作催化剂,水中溶解氧为氧化剂,研究水中活性艳红染料 K-2BP 的光催化氧化机理;郭新章^[10]选择 TiO₂、WO₃ 为催化剂,分别研究了它们对活性染料水溶液的光催化降解;岳林海等人^[11]以 ZnO-CuO 半导体复合体系对 PVA 光催化降解进行了研究。

在试验中,反应器内的 TiO₂ 等催化剂可以是自由悬浮于水中的粉末状,也可将其附着于适宜的载体上。Ralph W. Matthews^[12]在研究 TiO₂ 光催化氧化的试验中,将 TiO₂ 固定于砂上,装入一平流床反应器中,用 100W 中压汞灯的日光照射,氧化剂选用 H₂O₂,有机物质为亚甲基兰等 4 种有色有机物。研究表明:各种有机质的降解遵循一级动力学过程,脱色速率和有机物转化为 CO₂ 的速率大大高于非催化的光解速率。

J. M. Tseng 和 C. P. Huang^[13]对 TiO₂ 的催化作用机理进行了深入研究,指出 N 型半导体在一定波长紫外光照射下,吸收一定光能后激发产生一电子/空穴对,空穴有极强的能力夺取半导体颗粒表面有机物或溶剂的电子,使原本不吸收紫外光的物质被活化;同时电子转移到催化剂表面,再进入水溶液中,诱发链反应产生氧化能力极强的 ·OH,将难降解有机物分解。电子/空穴对产生时间极短,为了防止其自发合并,可在半导体中再加入导体物质(如贵金属)^[14],有利于

电子和空穴转移并延长分离时间。Marcia M. Kondo 和 Wilson F. Jardim^[15]研究水体中氯仿和尿素的光催化氧化分解时,就在 TiO_2 表面添加 1% (重量比) 的银, TiO_2 的催化活性有了较大提高。例如含氯仿 200 $\mu\text{g/L}$ 的水溶液使用载 Ag 的 TiO_2 催化剂, 光解率为 44%, 而使用纯 TiO_2 催化剂时光解率为 35%。

4 均相催化氧化法

均相催化氧化法也是催化氧化法中研究较多的一项技术, 它通过向反应溶液中加入可溶性的催化剂, 以分子或离子水平对反应过程起催化作用。研究最为广泛深入的 Fenton 试剂法即属于均相催化氧化法, 它用 H_2O_2 为氧化剂, Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 为催化剂, Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 可加快 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$, 使溶液中的有机物被 $\cdot\text{OH}$ 迅速氧化降解。

David L. Sedlak 和 Anders W. Andren^[16]使用 Fenton 试剂成功地氧化分解了氯苯。W. G. Kuo^[17]使用 Fenton 试剂对 5 种模拟染料废水进行脱色处理, 这 5 种染料分别为分散染料、活性染料、直接染料、酸性染料和碱性染料。结果表明: 脱色反应的最佳 pH 在 3.5 以下, 此时 COD 平均去除率在 90% 左右, 色度去除率大于 97%, 温度对脱色速率影响很大。他还对 Fenton 试剂的作用原理作了新的分析, 认为在氧化还原作用之外, 凝聚作用也应考虑。

根据 Joseph J. Plgnatello^[18]的报道, Fenton 试剂可完全降解酸性溶液中的除草剂 2,4-二氯苯氧基醋酸(2,4-D)和 2,4,5-三氯苯氧基醋酸(2,4,5-T), 反应对 pH (最佳范围是 2.7-2.8) 很敏感, 甲醇和氯化物可与活性氧化剂优先反应而抑制反应, 而硫酸盐可与 Fe^{3+} 发生络合反应使氧化反应受到抑制; 有机物降解为 CO_2 的程度依赖于 H_2O_2 浓度而与 Fe 的氧化态无关。当用带有少量紫外线成分的可见光照射反应时, 降解作用明显加强, 除草剂降解为 CO_2 的时间缩短, 使用的 H_2O_2 量也大为减少。在此基础上 Joseph 和 Yunfu Sun 合作^[19], 在使用 Fenton 试剂的同时辅加紫外光辐射, 2,4-D 可更为迅速地实现无机化。在此之前, Richard G. Zepp 等人^[20]的工作也

证实了 UV/Fenton 试剂法的高效性, 在 pH3—8, 光照条件下, 水中 Fe^{2+} 和它的草酸盐、柠檬酸盐以及磷酸盐的复合物与 H_2O_2 反应, 可有效地产生具有高氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。

我国近几年也在 Fenton 试剂法的应用上取得一定成效。邓民^[21]报道了汽提法和催化氧化法结合处理香兰素生产废水的实例: 废水第 1 步是汽提预处理, 第 2 步是 Fenton 试剂法。胡大镛^[22]介绍了催化氧化和碱渣回流中和法深度处理高浓度染料废水的实例, 在多种酸碱染料废水进行混合、中和的基础上, 以铁屑为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 控制适当的 pH 进行催化氧化, 破坏染料分子结构, 再辅以石灰碱渣回流中和, 炉渣过滤。出水中有机质和色度均可大幅度下降, COD_Cr 去除率 > 95%, 色度去除率 > 99%。

David D. Leavitt 等人^[23]研究发现硝酸铵作为催化剂, 可使水中有机物, 例如 2,4-二氯氧基乙酸等农药通过均相催化氧化法完全分解为 CO_2 和其它无害气体。氧化剂浓度、温度、酸浓度、pH 等条件均对该过程有影响。此外, 向系统内投加少量的金属盐(如 MnSO_4) 可使有机物分解率提高到 99% 以上。

5 多相催化氧化法

多相催化氧化法是催化氧化法中最新的一项技术^[24,25]。Joo. S. P. 等人发现在硅胶($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 上涂覆 Ni、Cu、和 Co 的氧化物, 作为一种吸附-催化剂, 可以在其表面上进行表面活性剂、染料与空气的催化氧化反应^[26]。据日本专利文献报道, 采用 MnO_2 作为催化剂, 用空气氧化蒽醌中间体, COD 和色度的去除效果很好。若加压、加温, 则可缩短反应时间。反应对 MnO_2 的要求并不高, 矿粒、粉状、电解制品均可作为催化剂使用^[27]。

我国的研究工作者也在这方面作了许多尝试。王炳坤等人^[28]用 O_3 和 H_2O_2 作氧化剂, 处理高浓度分散染料废水, 他们首先试验了向处理系统内投加 FeSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 等溶解性盐作催化剂, 发现效果不错, 现在他们通过沉淀法制造这些金属的固体催化剂, 进行多相催

氧化试验;介雯等人^[29]曾用含不同组分的铁氧体(Mn-Fe 氧体)作为催化剂,对印染废水进行了催化空气氧化脱色的试验研究,发现 Ni-Fe 氧体对不溶性还原染料废液有较好的催化脱色能力,脱色率通常可达 90%以上。红外光谱分析结果表明,Ni-Fe 氧体参与的不溶性还原染料废液的催化脱色反应是通过将染液中的助剂保险粉彻底氧化,从而使染料转化为不溶性沉淀物被分离而完成的。

苏宏和满春生^[30]用催化氧化法处理直接耐晒黑 G 等 6 种不可生物降解的染料废水,催化剂为 5%的 V_2O_5 溶液,氧化剂为 $NaClO_3$ 溶液,反应器是一流化床,内装球型活性炭为载体,在载体表面富集了水中有有机物、催化剂和氧化剂,使化学反应速度加快。在最佳操作条件下,染料废水色度去除 98.7%,COD 去除 86.3%。虽然催化剂为溶液,但是催化氧化反应均在载体表面进行,其实质是一个多相催化反应。

刘建荣等人^[31]对含酚工业废水进行了催化空气氧化试验,首先在化工生产中常用的氧化催化剂 CuO 、 MnO_2 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 和锰粉中筛选实验用催化剂,发现 MnO_2 对苯酚氧化具有较好的催化活性,然后便以 MnO_2 为主要成分合成催化剂,进一步确定实验条件与影响因素;郭国瑞^[32]以 $NaClO_3$ 为氧化剂, Ni_2O_3 为催化剂对高浓度造纸工业废水进行处理,在室温下,pH=6—8,反应 50min 后 COD 去除率达 95%以上。

多相催化氧化法一般在固相与液相(有时也有气相)间进行,由于固体催化剂种类繁多,水中有有机物也是多种多样,催化剂与有机物是否匹配决定了催化反应的可行性、氧化深度和处理的效率。这方面的基础实验还有待完善,在理论上,催化作用的机制还未完全揭示,国内外的研究工作者在不断地努力。

6 结语

催化氧化法通过多种途径加强传统的化学氧化法的处理效果,在湿式催化氧化法中是使用催化剂及高温高压的手段,在光催化氧化法中是

使用紫外光及光敏性催化剂,在均相催化氧化法中是使用可溶性催化剂,而在多相催化氧化法中则是使用固体催化剂。这些方法在实质上殊途同归,都对氧化剂的分解产生作用,促进催化剂发生链式反应而产生高氧化性的基团或离子,去攻击水中的有机物,即使是不可生物降解的有机物也可以被完全氧化分解而不会造成二次污染。

参考文献

- 1 Imamura S et al. Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27(4):718
- 2 江义等. 环境科学. 1990, 11(5):34
- 3 胡克源等. 环境科学. 1981, 2(5):9
- 4 Glaze W H et al. Ozone; Sci. and Eng. 1987, 9:335
- 5 Ku Y, Ho S C. Environ. Prog. 1990, 9(4):218
- 6 李田. 环境污染与防治. 1993, 15(1):32
- 7 Ollis D F, Turchi C. Environ. Prog. 1990, 9(4):229
- 8 Tanaka K et al. Environ. Sci. Tech. 1992, 26(5):2534
- 9 曹曼等. 环境科学研究. 1993, 6(1):58
- 10 郭新章. 工业水处理. 1992, (2)
- 11 岳林海, 樊邦棠. 环境污染与防治. 1992, 14(3)
- 12 Matthews R W. Wat. Res. 1991, 25(10):1169
- 13 Tseng J M, Huang C P. Wat. Sci. Tech. 1991, 23
- 14 Pellizzetti E. Environ. Sci. Tech. 1990, 24
- 15 Kondo M M, Jardim W F. Wat. Res. 1991, 25(7):823
- 16 Sedlak D L, Andren A W. Environ. Sci. Tech. 1991, 25(4)
- 17 Kuo W G. Wat. Res. 1992, 26(7):881
- 18 Plgnatello J J. Environ. Sci. Tech. 1992, 26(5):944
- 19 Sun Y F, Plgnatello J J. Environ. Sci. Tech. 1993, 27(2):304
- 20 Zepp R G et al. Environ. Sci. Tech. 1992, 26(2):313
- 21 邓民等. 化工环保. 1991, 4
- 22 胡大镛. 上海环境科学. 1992, 11(7):14
- 23 Leavitt D D et al. Environ. Prog. 1990, 9(4):222
- 24 马承恕. 染料工业三废治理技术. 沈阳:中国化工学会染料学会, 1988:291
- 25 雍永智, 张崇华等. 我国几种工业废水治理技术研究, 第二分册:纺织印染废水. 北京:化学工业出版社, 1988:74
- 26 Groff K A, Kim B R. JWPCF. 1989, 61(6):872
- 27 李国鼎等. 纺织工业废水治理. 北京:环境科学出版社, 1990:11
- 28 瞿由涛, 王丙坤. 环境科学技术. 1992, 2
- 29 介雯等. 环境科学. 1991, 12(3):37
- 30 苏宏, 满春生. 工业水处理. 1989, 9(5):26
- 31 刘建荣等. 中国给水排水. 1992, 8(6):44
- 32 郭国瑞. 轻工环保. 1992, 2:16

Key words: beryllium, morin, fluorescence.

environmental quality classification.

Study on the Determination of Arsenic in Wastewater by Using Single Valve FIA combined with Hydride Generation Spectrophotometry. Liu Guoquan and Wang Chunxu (Dept. of Environ. Eng., Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang 050018), He Yuaping (Shijiazhuang Chemical Fertilizer Factory, Shijiazhuang 050018); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (5), 1994, pp. 71—72

A Single Valve FIA (Flow Injection Analysis) system with hydride generation spectrophotometric detection was designed for the determination of the trace arsenic in wastewater. This FIA system had no need for any carrying gas. The new hydride generator and the absorbing device made by the authors were used in the FIA system. The KBH_4 solution and the mixed silver nitrate-polyvinyl alcohol-ethanol solution were used for the generation and absorption, respectively, of arsenic hydride. The experimental results show that this method was very good for the determination of trace arsenic in wastewater. The FIA system had main advantages, including simple equipment, easy operation, high sensitivity, rapid determination (30 samples/h), good reproducibility ($R. S. D = 3.04\%$) and low detection limit ($1.82 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$).

Key words: flow injection analysis, hydride generation, spectrophotometry, arsenic, wastewater.

Reversed-phase High Performance Liquid Chromatographic Determination of Methomyl in Soils. Chen Yanjun et al. (Jining Medical College, Jining 272113); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (5), 1994, pp. 73—74

A reversed-phase HPLC method was described for determination of methomyl in soils. The detection limit of methomyl in soils was 0.1 μg , and the linear range was 1.0—20 $\mu\text{g/ml}$. The average recovery of methomyl as standard added to soils was in the range of 96.1%—100.2%. The relative standard deviations were below 5%. This method was simple with a higher sensitivity and a better accuracy.

Key words: methomyl, reversed-phase, HPLC, soil.

Study on Environmental Quality Classification Based on B-P Neural Network. Li Zuoyong (Chengdu Institute of Meteorology, Chengdu 610041); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (5), 1994, pp. 75—77

Based on the back-propagation (B-P) algorithm of neural network, the classification models of water quality with 3 and 4 parameters were developed by taking the data on water quality indexes of 25 lakes as training samples. The verification of models for water quality classification of 6 lakes indicated that B-P neural network possessed not only good practicability, but also superiority over other classification methods of environmental quality because of its self-learning and self-adaptability.

Key words: neural network, B-P algorithm,

Qualitative Analysis on the Urban Vehicular Emission Pollution Model. Zhou Hongchang and Yang Peikun et al. (Dept. of Road & Traffic Eng., Tongji University, Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (5), 1994, pp. 78—82

Based on the physical process of the vehicular emission dispersion in the urban street canyon, the monitored data of CO concentration near the urban traffic roads were analysed. The microscale near field dispersion model was particularly discussed, including the initial conditions, boundary conditions and the scope of the model as well as the problems that the model might deal with.

Key words: urban transportation, air pollution model, dispersion.

Current Status of Hazardous Waste Pollution and the Strategy for Its Control in China. Chen Liqui (Dept. of Science and Technology, National Environmental Protection Agency, Beijing 100035); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (5), 1994, pp. 83—87

Hazardous waste pollutions in soils, waters, air and organisms are very serious in China, have caused negative effects and threats to human health in some parts of China, and have become a major environmental problem which urgently need to be solved at present. This paper deals with the current status of hazardous waste pollution in China, a comprehensive analysis and comparison on the pollution control technologies and management competencies for hazardous wastes in home and abroad, and the response strategies and recommendations on pollution control of hazardous wastes which are proposed according to the local conditions in China.

Key words: hazardous waste, pollution control, response strategy.

Development of Catalytic Oxidation Technology for the Treatment of Highly Concentrated and Refractory Organic Wastewater. Wen Donghui, Zhu Wanpeng (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15** (5), 1994, pp. 88—91

Four branches of the catalytic oxidation process have been formed, i. e., wet catalytic oxidation; photocatalytic oxidation; homogeneous catalytic oxidation and heterogeneous catalytic oxidation. Substantially, they all catalyze the decomposition of oxidant so as to speed up the chemical reactions between organic matters and oxidant in wastewater. Some powerful oxidants can produce much stronger radicals by catalysis to oxidate and decompose some highly concentrated and refractory organic matters. Therefore, catalytic oxidation becomes important as a new technology for the treatment of highly concentrated and refractory organic wastewater.

Key words: catalytic oxidation, organic wastewater, oxidants.