

污水处理高级氧化技术研究进展

赵卫强

陕西新天地固体废物综合处置有限公司 陕西咸阳 713200

摘要: 高级氧化技术以其操作便捷而、反应迅速、无二次污染、矿化程度高等优势在污水处理上得到较好的应用。该技术运用催化剂、光辐照等,有时与氧化剂结合反应产生较强活性的自由基,并与有机化合物间的加合、取代等,将难以降解的大分子有机物,氧化为低毒、无毒小分子物质,或者降解为水、二氧化碳,几乎完全矿化。本文首先介绍了高级氧化技术的概念,进而对污水处理高级氧化技术研究进展进行阐述。

关键字: 污水处理; 高级氧化技术

Advances in advanced oxidation technology for wastewater treatment

Weiqiang zhao

Shaanxi Xintiandi Solid Waste Comprehensive Disposal Co., LTD. Shaanxi Xianyang 713200

Abstract: Advanced oxidation technologies have been widely applied in wastewater treatment due to their advantages of convenient operation, rapid reaction, no secondary pollution, and high mineralization efficiency. This technology utilizes catalysts, photolysis, and sometimes combines with oxidants to generate highly reactive radicals. These radicals undergo addition, substitution, and other reactions with organic compounds, converting recalcitrant high-molecular-weight organic substances into low-toxicity or non-toxic small-molecule substances, or degrading them into water and carbon dioxide, achieving nearly complete mineralization. This paper first introduces the concept of advanced oxidation technologies and then elaborates on the research progress in advanced oxidation technologies for wastewater treatment.

Keywords: Sewage treatment; Advanced oxidation technology

前言

伴随着工业快速发展,污水排出量不断增加,污水成分也越发复杂,对于污水处理提出了较高的要求。大多待处理的污水含有大量有机污染物,其中有许多难以降解的物质,传统的污水处理技术已经很难满足当前污水处理需求,而高级氧化技术与普通氧化剂相比,不仅在操作上较为简单,方便管理和控制,且反应较快,具有较好的处理效果。从生成自由基的方式以及发生反应状态的差异来看,可以将高级氧化技术分为超临界水氧化法、催化湿式氧化等多种类型,现将高级氧化技术在污水处理上的应用进行阐述。

一、高级氧化技术概述

1.1 概念

高级氧化技术主要是利用强氧化性的自由基,对污水中的有机污染物进行降解,一般情况下,该技术主要指反应期间有大量羟基自由基参与的氧化技术。在具体运用中,主要是借助辐射、催化剂等,或者结合氧化剂,产生自由基,与污染物加合、取代,使得污染物矿质化。高级氧化技术是标志就是产生 OH 自由基,一旦形成,便会诱发自由基链反应,

对污水中的各种污染物进行攻击,一直到降解为水、二氧化碳[1]。

1.2 优势

高级氧化技术在污水处理中的应用具有极大的优势,并且应用十分广泛,通过产生羟基自由基,能够完成氧化处理,得到较好的氧化效果。高级氧化技术在应用中反应速度比较快,且有着较广的适用范围,不会在使用中产生二次污染,在生物处理上,可以作为预处理的一种手段,对于很难通过生物降解的有机物,有效提升其可生化性,这对生物法进一步降解较为有利。目前,高级氧化技术在污水处理中已经得到广泛应用,也成了有机有毒污染物、难降解生物的重要治理手段。

二、高级氧化技术的分类

2.1 化学氧化技术

化学氧化技术一般在生物前处理中应用,在催化剂作用下,应用化学氧化剂处理废水,可以提升其可生化性,也可以将废水中的有机物进行氧化降解,使其更加稳定。

Fenton 法在难降解有机物的处理上具有较大的优势,Fenton 试剂是过氧化氢和催化剂 Fe^{2+} 构成的氧化体系,

Fenton 试剂处理污水,是在 Fe^{2+} 和过氧化氢的链反应催化下,形成羟基自由基,在与有机物 RH 反应中,形成游离基,进而氧化为水和二氧化碳。由于羟基自由基的亲电性比较高,有着较强的加成反应特征,所以,Fenton 试剂能够无选择性、低选择性氧化水中的污染物。在具体的污水处理中,需要先对 pH 值进行调节,然后添加硫酸亚铁、双氧水,反应后,完成加碱回调 pH 值,添加絮凝剂使其沉淀。类 Fenton 反应指的是除了 $\text{Fe}(\text{II})$ 外, $\text{Fe}(\text{III})$ 以及含铁矿物等能替代 $\text{Fe}(\text{II})$ 对过氧化氢催化作用的反应总称。

2.2 湿式氧化技术

湿式氧化在高浓度污水处理中非常有效,原理是在高温高压下,通入空气,氧化污水中的有机污染物,依据处理期间是否有催化剂,可以将该技术细分为湿式空气氧化、湿式空气催化氧化两种类型。

湿式空气氧化,在污水处理中进行预处理,对于有机磷,去除率达到 95%;对于有机硫,去除率达到 90%。该工艺反应快、处理效率高,但是要求条件较为苛刻,不仅要求高温高压,设备所需的投资量也比较大,所以没有得到普遍应用。

湿式空气催化氧化使用催化剂,降低反应的压力、温度,减少反应时间,在实际应用中得到较好的效果。湿式空气催化氧化法是在以往的湿式氧化处理工艺基础上,添加催化剂,从而在较为温和的条件下快速完成氧化反应。该技术的应用,最为重要是催化剂,需具有较高的活性,并且容易回收,常见的催化剂主要有三种,即金属盐、氧化物、复合氧化物。

从体系中催化剂的存在形式来看,还可以将湿式空气催化氧化再细分为两种,一种是均相湿式催化氧化法,催化剂为过渡金属盐类,具有可溶性,在污水中以离子形式存在,由于分子活性比较高,氧化效果也较好,但很难再回收利用,容易造成二次污染;另一种为非均相湿式催化氧化法,添加的是固体催化剂,具有不溶性特点,由于其组成类型、污水性质各不相同,最终的效果也存在不同,该方法中的固体催化剂不溶解,再回收利用比较容易,应用也较为广泛^[2]。

2.3 电化学催化氧化法

电化学催化氧化法属于新型的氧化技术,主要是在电场、电催化作用下,产生强氧自由基,氧化分解污水中的有机污染物。该方法在实际应用中具有较好的降解效率,应用范围比较广,便于实现自动化操作。在具体使用中,不仅可以在难降解污水前处理中应用,以提升生物降解性能,还能够难降解酚类污水深度处理中应用该技术。以往的生物法等

有毒有害、难降解的酚污水中已经没有了应用优势,电化学催化氧化法的出现解决传统方法的各种不足。从反应机理来看,可以将该技术分为直接阳极氧化法、间接氧化法,直接氧化法是污染物在阳极表面失去电子,直接被氧化;间接氧化法指的是,在电极的表面原位生成高氧化物质,将污水中的污染物氧化分解,产生氧化剂。在医药污水、印染污水、垃圾渗滤液等处理上较为有效。

2.4 光催化氧化技术

光催化氧化技术主要是在可见光、紫外线的帮助下,促使有机污染物氧化降解。该方法的使用设备比较简单,且容易操作,具有较好的控制性,氧化能力比较强,也不会在使用中产生二次污染,在污水处理中具有较广的应用前景。光催化氧化技术的原理就是在紫外线照射下,半导体材料价带电子被激发到导带,产生电子-空穴对,反应活性比较强,其迁移到半导体表层之后,受到氧化剂等作用参与氧化还原反应,从而有效降解污染物。半导体材料作为催化剂主要是因为其自身具有光电特性,在光催化氧化中,有机物的降解模式为有机物污染、醛类、羧酸类、水和二氧化碳^[3]。

2.5 超临界水氧化技术

超临界水氧化技术是在湿式空气氧化技术基础上进行完善,主要是用临界水作为介质,对有机物进行氧化分解。该技术也是将水作为液相主体,氧化剂为空气当中的氧,并在高温条件下发生反应,与湿式空气氧化技术不同的是,该技术是借助超临界状态下水的性质,使得气体和有机物与水相溶。超临界水是较好的一种溶剂,在富氧超临界水中,有机物进行均相氧化,反应速度非常快,能够快速破坏有机物结构,将有机碳、氢转为水、二氧化碳^[4]。

2.6 超声波氧化法

声空化是超声波氧化的动力源,强度较高的超声波通过水溶液,污水中的污染物,在超声波辐射下,出现高压超声空化、水蒸气分裂等情况,然后产生高浓度过氧化氢等氧化物质,降解污水中的污染物。该方法采用的超声波波段范围是在 16kHz-1MHz 之间,采用的设备一般是磁电式或者压电式的超声波换能器,经过电磁换能,产生超声波。该方法的反应条件比较温和,一般在常温下即可进行,对于设备没有过高的要求,在污水处理上具有较好的应用效果^[5]。

三、高级氧化技术在污水处理中的运用

3.1 应用于印染污水

印染污水是加工棉麻、混纺产品等为主的印染、丝绸厂

等排出的水, 印染行业排出的污水总量比较大, 其中的有机物种类比较多, 并且含量较大、碱性较强。在印染污水处理中, 难度通常比较大。以往的污水处理对印染污水处理不太适用, 高级氧化技术的应用, 能够将印染污水中的一些难降解有机物进行有效处理。臭氧氧化法是化学氧化技术中的一种, 可以采取该方法处理印染污水, 臭氧通气时间超出半小时, 并在此基础上继续通气, 印染污水中的有机污染物去除幅度大大降低。Fenton 法在印染污水中也得到较好的应用, UV/O₃ 在印染污水的色度处理上具有较好的效果, 对于有机污染物的去除效果比较好。臭氧产生量、废水 PH 对臭氧氧化有一定的影响, 依靠臭氧自身的强氧化性, 并且在水中可以形成强氧化性的羟基自由基, 对于大多数有机物都能够有效氧化, 与臭氧单独氧化相比, 臭氧催化氧化效果更佳, Fe²⁺用量的增加, 聚乙烯醇的降解效果也得到提升^[6]。

3.2 应用于垃圾渗滤液

垃圾渗滤液的成分比较复杂, 含有好氧有机污染物以及各类金属, 污染物的浓度比较高, 金属、氨氮含量比较高。高级氧化技术在垃圾渗滤液的处理上具有较好的应用效果, 臭氧高级氧化-气浮技术是将臭氧多重催化氧化技术、溶气气浮技术等相结合, 通过综合处理, 有效降低有机污染物, 完成除臭、杀菌等。使用电化学法, 制备羟基自由基活性氧, 对于垃圾渗滤液进行预处理, 有效降低生物处理的负荷, 提升污水处理效率。由于羟基自由基活性氧具有较强的氧化性, 化学性质不稳定, 通常在使用时现配, 添加 4ml 活性氧药剂, 有机污染物的浓度达到最低, 完成预处理后, 对渗滤垃圾进行生化反应。臭氧高级氧化-气浮技术的反应速度比较快, 臭氧气体在污水中分散开, 反应时间一般在 15 分钟左右, 效率非常高; 臭氧的利用率也比较高, 催化氧化效率与传统技术相比大大提升, 可以有效节约能耗、节约成本; 在臭氧催化氧化以及气浮的双重作用下, 有效提升污染物的去除效率^[7]。

3.3 应用于磺胺类抗生素污水

微生物繁殖期间可能产生威胁其他维生素或者对病原

体有抑制作用的抗生素, 抗生素的生产过程比较复杂, 产出的污水成分也十分复杂, 其中包括发酵滤液、营养物质等等, 并且有机污染物含量较高, 污水颜色较深, pH 的值也不太稳定, 需得经过长期处理, 才能够保证达到排放标准。高级氧化技术在过氧化物中产生作用, 并产生羟基自由基, 对于污水中的抗生素, 将其完全矿化为毒性较小的小分子。高级氧化技术以其自身高效、便捷的优势, 在磺胺类抗生素污水处理中得到广泛应用。

四、结语

高级氧化处理技术在有毒、难以降解的污水处理工艺中得到广泛应用, 并且成为当前污水处理的重要技术。高级氧化技术包括多种类型, 常见的超临界水氧化法、电化学催化氧化法、Fenton 法等, 由于我国各行各业排出的污水越来越复杂, 这就要求采用较好的污水处理技术, 通过使用高级氧化技术, 能够有效提升污水处理的效率, 并且操作也较为简单便捷, 在垃圾渗滤液、印染污水等各种污水处理上具有较好的效果。

参考文献:

- [1]潘旭东,汪啸,李列飞.高级氧化技术在污水处理中的研究进展[J].皮革制作与环保科技,2021,2(23):188-190.
- [2]李宁,闫家望.高级氧化技术在污水处理中的应用及研究进展[J].中国资源综合利用,2021,39(02):99-101.
- [3]柯杰,陈强,柯棒.工业废水高级氧化技术研究进展[J].环境保护与循环经济,2022,42(01):28-32.
- [4]陈卓.简述医疗废水处理中高级氧化技术应用[J].清洗世界,2022,38(10):81-83.
- [5]向肖伟.活化过硫酸盐高级氧化技术在污水处理中的研究进展与应用[J].生物化工,2022,8(02):135-137+151.
- [6]吴江伟,焦天忠,楚金喜.臭氧催化高级氧化技术在污水处理厂尾水处理中的应用研究[J].工业安全与环保,2021,47(10):99-103.
- [7]刘祺,陈蕾.基于硫酸根自由基的高级氧化技术在污水处理中的应用[J].应用化工,2022,51(05):1383-1388.