

25-27 深度氧化技术(AOTs)及其在污水处理中的应用

Advanced Oxidation Technologies and Utilization in Wastewater Treatment

王琳 聂梅生 王宝贞 (哈尔滨建筑大学, 哈尔滨 150008)

摘要 介绍了深度氧化技术[AOTs]的原理, 该技术的关键基团 $\text{OH}^\cdot$ 产生的不同式及其在污水处理工程中的应用情况, 尤其是用于处理垃圾填埋渗滤液的效果。

关键词 深度氧化技术 $\text{OH}^\cdot$ 化学氧化

污水处理

Abstract The principle of advanced oxidation technologies (AOTs) is described in this article. The different methods generate the key radical of $\text{OH}^\cdot$ and its application in wastewater treatment, especially treatment efficiency on landfill leachate treatment by AOTs were discussed as well.

Keywords Advanced oxidation technologies $\text{OH}^\cdot$ Chemical oxidation

1 前言

随着水污染的日趋加剧, 水中难以生物降解的有机物含量不断增加, 出现了许多新型物理的、化学的和生物的处理法。在这些方法中, 对那些难于生物降解或对生物有毒害的物质的处理或后处理, 化学方法显出了独特的优势。

在水与废水处理上, 化学氧化法深度氧化技术受到越来越广泛的关注, 其原因是这种技术能将有害的有机化合物转变成无害的无机化合物, 如水、 CO_2 、无机盐等, 彻底实现了污水中污染物的完全去除和无害化, 得到无有机物污染的洁净水。

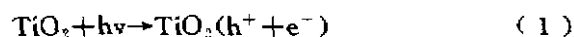
2 AOTs 氧化技术概论

在化学氧化法中利用氧化剂如 H_2O_2 、 ClO_2 、

KMnO_4 和 O_3 等形成具有强氧化性的 $\text{OH}^\cdot$ 自由基, 作为氧化的中间产物来实现氧化, 其中提高 $\text{OH}^\cdot$ 的形成量与生成速度是氧化处理的关键。有代表性的是光催化氧化、催化剂催化氧化及其复合处理技术。

2.1 光催化氧化

除光分解外, 所有的光催化氧化反应中, 都是利用光催化氧化剂产生 $\text{OH}^\cdot$ 自由基, 其化学历程如下: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\cdot$ 或利用光催化半导体 TiO_2 产生电子空穴, 然后吸附水分子或氧化氢离子, 形成吸附态的 $\text{OH}^\cdot$ 自由基即:



利用光催化氧化降解工艺如表 1 所示。

4.6 推荐方案的选择与回顾

根据上一阶段的评估结果, 本项目的最佳实用环保方案为污泥焚烧方案, 其它依次为土地填埋、消化污泥农田利用和堆肥农田利用方案。同时, 还对污泥焚烧设施的厂址进行了评估, 得出的结论是原城市污水厂为最佳厂址, 优于将污泥先外运再处理的其它方案。

选择污泥焚烧方案作为最佳方案, 说明评估者对处理方案可操作性的重视。尽管污泥农田或污泥回收利用具有很多长处, 但由于污泥利用往往随季节和农作场耕作技术要求的变化而具有不确定性, 而污泥回收利用生产建筑材料等产品则又受到市场

不确定性的制约, 一旦由于农田利用或污泥产品市场的供求关系发生问题, 就会造成大量污泥的积压, 造成不可想象的后果。尽管泰晤士水公司曾向一个土地管理公司出售过 3000 m^3 的污泥用作泰晤士河谷的绿化肥料, 但由于此举并不能作为污泥长期稳定的处置手段, 因此不能作为最佳实用环保方案被采用。从此可以看出, 在实际的论证评估中, 实用性和安全性是最佳方案的主要标准。

杨健 45 岁, 博士, 高级工程师。已发表论文近 40 篇。

(收稿日期 1997-10-13)

表1 光催化氧化降解工艺

工 艺	效率(η)	光谱范围	现 状
$H_2O_2/h\nu$	高	UV-C	生产规模
$H_2O_2/\text{催化剂}/h\nu$	高	UV-C 至 A	中试规模
$O_3/h\nu$	中	UV-C	生产规模
$H_2O_2/O_3/h\nu$	高	UV-C	生产规模
$TiO_2/h\nu$	低/中	UV-C 至 A	中试规模
VUV 光分解	中	VUV	研究/中试规模

2 臭氧固定床

固定床催化臭氧化(Ecoclear)的机理,是假设臭氧和有机物分子同时吸附在催化剂表面,吸附于表面的臭氧转化为 $O^{\cdot}$ 自由基并氧化其相邻吸附的有机物分子。氧化过程经氧化中间产物与同时溶解的

臭氧不断地和催化剂表面形成 $O^{\cdot}$ 自由基,氧化产物对催化剂表面的吸附力减弱,以碳酸盐为主的最终产物从催化剂表面脱吸。臭氧催化氧化工艺臭氧需量少,受溶解自由基捕获剂如碳酸氢盐的影响不显著,并在没有自由基形成的强酸性条件及强碱性条件下也同样有效。固定床催化臭氧化中试应用装置建在20英寸的容器内,中试装置由一个臭氧发生器(300 g/L),2个Ecoclear反应器,泵与流量控制器组成,停留时间在20 min~30 h内变化,处理单元有安全防护与自动控制设备。Biomembrat-plus工艺流程见图1。中试试验结果如表2所示。

表2 Ecoclear 中试结果

分 类	停留时间(min) (按空反应器计算)	转化量 (mg/L)	O_3 耗量 kg O_3 /kgCOD
8个不同点 渗沥液	15~1 000	COD _{进水} =250~1 100 mg/L COD _{出水} =50~330 mg/L	0.8~1.5
2个点反渗透纳 滤浓缩液	300~1 000	COD _{进水} =5 000 mg/L COD _{出水} =10 000 mg/L 酚从8.5至0.2 ppm 色度从32至1 APMA	1.0
制药厂 生物处理后出水	120	COD从140至10 mg/L	1.7
化工厂废水	100	硝基芳香烃去除率79% COD去除率25%	1.0
日用器厂 生物处理后出水	300	COD _{进水} =800 mg/L COD _{出水} =500 mg/L	0.8
纺织厂废水	70~20	色度减少率>98%	5
油罐厂 生物处理后出水	150	COD _{进水} =1 550 mg/L COD _{出水} =250 mg/L	

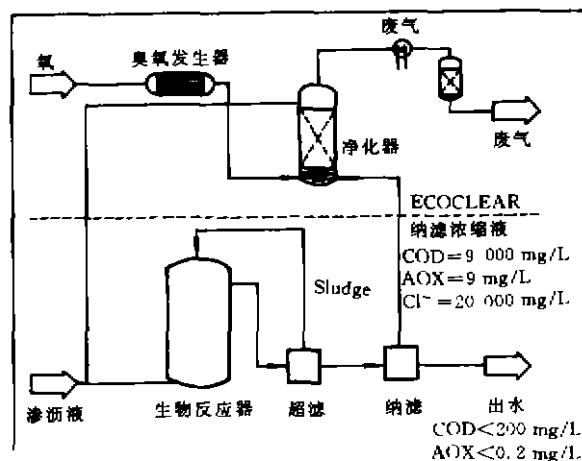


图1 BIOMEMBRAT-PLUS 工艺流程

3 复合式 AOPs 工艺

3.1 利用紫外光源同时在气相产生 O_3 及光分解水处理

如图2所示的光化学设备,由两个同心石英圆筒组成的氙激发源灯(外径30 mm,内径17 mm,辐射波长250 nm),安装在圆筒形反应器中心轴的位置上(外径50 mm,长300 mm)离开筒的径向宽度为8 mm。灯由高压电源驱动,电源可在100~150 W之间变动,反应容器为3L,辐射溶液由泵形成间歇式循环。 O_3 由恒定流速的 O_2 气流流经光源内管时辐射产生,外电线网组成,并固定在反应器的反表面,内电极固定在灯的中心轴上,表面镀金以防 O_3 腐蚀。

利用该设备处理含4-氯酚(5×10^{-4} mol/L)的水溶液3 L在20℃时的处理结果如图3所示。

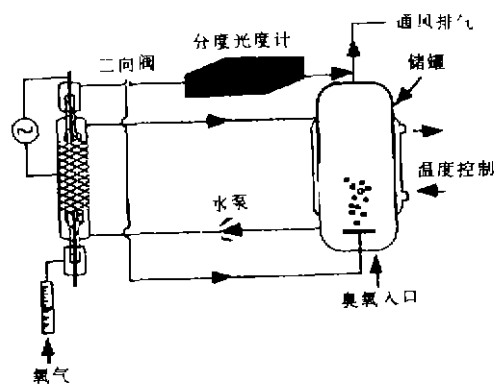


图2 光化学设备

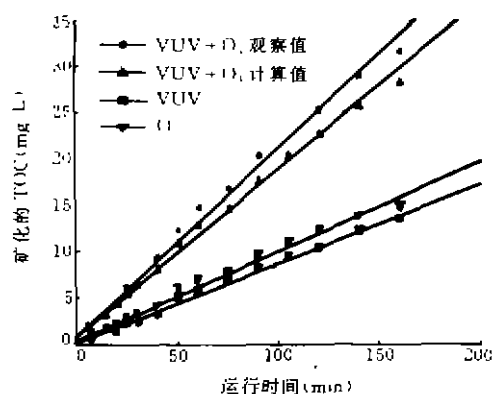


图3 在不同试验条件下的结果

从试验结果可见,利用一个激发光源在一个光化学反应器内产生两个独立的光化学反应,这两个反应都产生氧化剂及氧化中间产物,由于这两组氧化工艺的组合作产生协同作用使氧化降解的表现速率常数增大。这一结论为利用同一光源提供了有利的途径。

3.2 撞击式臭氧反应器CHEMOX工艺

处理德国奥古斯丁垃圾填埋场渗沥液。工艺流程如图4所示。

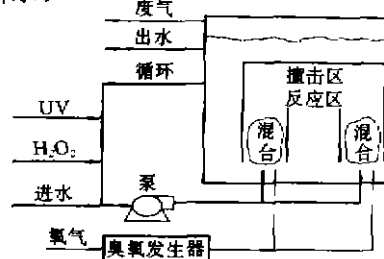


图4 CHEMOX™ 工艺流程图

垃圾渗沥液的化学组成:

COD(mg/L)	1070
BOD(mg/L)	14.4
AOX(μg/L)	720

总氮(mg/L)	67
CHEMOX 工艺的效能	
O ₃ /COD(g/g)	1.7
HRT, h	4.2
进水 COD, mg/L	1050
出水 COD, mg/L	343
COD 去除率(%)	67
功率(kWh/kgO ₃)	4.3
进水 AOX(μg/L)	720
出水 AOX(μg/L)	276
AOX 去除率(%)	62
pH	8.5

从反应结果来看CHEMOX工艺成功地处理了最难氧化的垃圾填埋渗沥液。

4 参考文献

- 1 Jürg Hoigné Inter-calibration of $\cdot\text{OH}$ radical sources and water quality parameters. *Wat. Sci. Tech.*, 1997; 35(4): 1~8
- 2 E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller and A. M. Braun: Large-scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Wat. Sci. Tech.*, 1997; 35(4): 223~230
- 3 J. Chen, W. H. Rulkens and H. Bruning: Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 1997; 35(4): 231~228
- 4 S.-M. Kim, S.-U. Geissen and A. Vogelpohl: Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Wat. Sci. Tech.*, 1997; 35(4): 239~248
- 5 M. Steensen: Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. *Wat. Sci. Tech.*, 1997; 35(4): 249~256
- 6 王宝贞主编, 水污染控制工程(第十二章), 北京:高等教育出版社, 1991
- 7 赵玉光.(博士论文)二氧化钛光催化处理印染废水的研究. 1997

王琳 女,讲师,在职博士生,发表论文20余篇。

(收稿日期 1997-11-10)