

高级氧化技术在持久性有机污染物处理中的应用

李文书, 李咏梅, 顾国维

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

[摘要] 介绍了持久性有机污染物(POPs)的相关概念和性质, 对几种典型的高级氧化技术在 POPs 处理中的应用现状作了较为详细的阐述, 总结了各相关技术的基本原理及研究进展, 并对其应用前景进行了评述。

[关键词] 持久性有机污染物; 高级氧化技术; 矿化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2004)11-0009-04

Application of advanced oxidation processes in the treatment of persistent organic pollutants

Li Wenshu, Li Yongmei, Gu Guowei

(State Key Laboratory of Pollutant Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The concept and properties of persistent organic pollutants are introduced. For their treatment, some typical advanced oxidation processes are illustrated in details, and the related process's mechanisms and research progresses are concluded. The suggestions for the treatment of the POPs in the future are also given.

Key words: persistent organic pollutants; advanced oxidation processes; mineralization

持久性有机污染物(POPs)是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能够在大气环境中长距离迁移并能沉积回地球,对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物。它们可以存在于各种环境介质(如空气、水、土壤、沉积物等)及动植物和人体中,因此这类物质成为全球最重要的环境污染物的一部分。

持久性是 POPs 的一个重要特性。由于 POPs 对生物降解、光降解、化学分解作用有较高抵抗能力,一旦排放到环境中,难于被分解,可以在水体、土壤和底泥等环境中存留数年;生物蓄积性是 POPs 的另一重要特性。由于 POPs 具有低水溶性、高脂溶性特性,导致 POPs 从周围媒介物质中生物富集到生物体内,并通过食物链的生物放大作用达到中毒浓度,这种放大作用可使最高级捕食者体内的 POPs 浓度比环境中的浓度高很多个数量级;POPs 的第 3 个特性是半挥发性,这一特性使其能够以蒸气形式存在或吸附在大气颗粒物上,便于在大气环境中作远距离迁移,同时这一适度挥发性又使得它们不会永久停留在大气中,能重新沉降到地球上;高毒性也

是 POPs 的一个突出特征,近来的实验室、临床及流行病学研究表明,POPs 能够导致生物体内内分泌紊乱、生殖及免疫机能失调、神经行为和发育紊乱以及癌症等严重疾病。

1 高级氧化技术处理 POPs

根据 POPs 的性质,这类物质对地球生态系统包括人类自身都有着很大的危害,必须采取积极的措施来控制处理这类物质。但是 POPs 的难降解、高毒性等特点决定了处理这类物质用一般的生物方法难以达到满意效果,必须采取特殊的生物化学方法来解决,高级氧化技术正是由于处理这类高浓度、难降解污染物的需要而不断发展创新的,许多研究者把这项技术应用到 POPs 的处理中,取得了满意的研究成果。

高级氧化技术是通过运用电光辐照、催化剂,有时还与氧化剂结合,在反应中产生活性极强的自由基(如 $\text{HO}\cdot$),再通过自由基与有机化合物之间的加合、取代、电子转移、断键等,使水体中的大分子难降解有机物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质,甚至直接降解成为 CO_2 和 H_2O ,接近完全矿化。

1.1 光催化氧化法

光化学氧化法是近 20 多年来发展迅速的一种高级氧化技术,它的反应条件温和、氧化能力强、适用范围广,利用该法处理难降解毒性有机污染已成为国内外研究的热点。自然环境中的部分近紫外光(290~400 nm)极易被有机污染物吸收,在有活性物质存在时即发生强烈的光化学反应,从而使有机物降解。但由于反应条件所限,光化学氧化降解往往不够彻底,易产生多种芳香族有机中间体,成为光化学氧化需要克服的问题,而通过和光催化氧化剂的结合,可以大大提高光化学氧化的效率。根据光催化氧化剂使用的不同,可以分为均相光催化氧化和非均相光催化氧化。

1.1.1 均相光催化氧化

Fenton 试剂法是研究最为广泛的一种工艺。Fenton 试剂是由 Fe^{2+} 同 H_2O_2 组成的一种混合物,这一混合体系在足够低的 pH(2~5)条件下, Fe^{2+} 会催化分解 H_2O_2 使其产生羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 。这种方法虽然在有机物处理中取得了效果,但是需要充足的 Fe^{2+} 才能保证 $\text{HO}\cdot$ 的不断产生,由此一种光-Fenton 试剂法应运而生。该方法是通过近紫外光区光线的照射,催化 $\text{Fe}(\text{III})$ 向 Fe^{2+} 的转化,获得充足的 Fe^{2+} 。

Patrick L. Huston 等利用波长在 300~400 nm 范围内的紫外光线,用 Fenton 试剂法对克菌丹、呋喃丹等 13 种杀虫剂的活性成分处理,结果表明:30 min 内,几乎所有的杀虫剂活性成分消失,120 min 后的检测结果表明,其中的有机物已被矿化^[1]。同时他们对此类杀虫剂的市售产品进行同样的试验,取得了满意的效果,表明光-Fenton 试剂法是一种处理杀虫剂类 POPs 的有效方法。杂酚油和五氯酚用来作木材的保持剂,杂酚油中含有大量的多环芳烃类物质,因此杂酚油和五氯酚进入水体或土壤会产生很大的污染。Margaret A. Engwall 等利用光-Fenton 试剂法对两种物质进行了处理,结果除了一部分 4 环和 5 环的多环芳烃外,绝大部分物质都在 5 min 内转化了 90% 以上,五氯酚在 10~20 min 内即可完全被脱氯,用水蚤作急性毒性实验显示处理后溶液毒性得到降低,而用呆鲦鱼所作实验显示毒性几乎被消除^[2]。J. Pignatello 发现,在用 Fenton 试剂处理氯代苯氧型除草剂时,紫外光线可以提高氧化反应的效果,是一种有效的催化剂^[3]。

紫外/臭氧(UV/O_3)组合是通过加速臭氧分解速率,提高羟基自由基的生成速度,并促使有机物形

成大量活化分子,来提高难降解有机污染物的处理效率。所以在 UV/O_3 系统中,既有 UV 和 O_3 对有机物的单独氧化作用,还有反应过程中生成的羧基自由基对有机物的氧化作用。F. Javier Benitez 等对 4-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和 2,3,4,6-四氯酚四种物质进行了不同方法的处理,通过比较 UV、 O_3 、 UV/O_3 三种方法的四种物质降解的一级反应速率及半降解时间,发现 UV/O_3 法好于单独使用 UV 或 O_3 时的处理效果,同时发现 4-氯酚的一级反应速率最大,其余三种物质随着氯取代基的增多,反应速率增大^[4]。从有毒物质的填埋场流出的渗滤水含有大量的 POPs 如多环芳烃(PAH)、多氯联苯(PCB)、多氯代二苯并二英(PCDD)、多氯代二苯并呋喃(PCDF)、氯酚(CP)等,用一般的方法处理往往会产生高污染的残留物,需要进一步的深化处理,Stefan Vollmuth 等利用 UV/O_3 对此类废水进行了处理研究,发现超过 90% 的氯酚和多氯联苯可以被降解,而且环境的 pH 对处理效果没有影响,而系统对 PCDD 和 PCDF 等没有明显的降解效果,这可能与废水中重金属离子对紫外光的吸收,从而减少了羧基自由基的产生有关^[5]。

1.1.2 非均相光催化氧化

利用光照射某些具有能带结构的半导体光催化剂如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 等,可诱发产生 $\text{HO}\cdot$ 自由基。在水溶液中,水分子在半导体光催化剂的作用下,产生氧化能力极强的 $\text{HO}\cdot$ 自由基,可以氧化分解各种有机物。把这项技术应用于 POPs 的处理,可以取得良好的效果,但是并不是所有的半导体材料都可以用作这项技术的催化剂,比如 CdS 是一种高活性的半导体光催化剂,但是它容易发生光阳极腐蚀,在实际处理技术中不太实用。而 TiO_2 可使用的波长最高可达 387.5 nm,价格便宜,多数条件下不溶解,耐光,无毒性,所以 TiO_2 在水净化中得到了广泛的应用。

TiO_2 光催化氧化基本原理是 TiO_2 半导体材料受到能量大于其禁带的光照射时,发生电子跃迁,在半导体材料表面形成电子/空穴对。半导体粒子表面空穴可以氧化其表面吸附的水分子或氢氧根离子产生具有强氧化能力的羟基自由基,将吸附于颗粒表面的有机污染物氧化分解为无害物质。

张志军等采用中压汞灯作光源,以 TiO_2 作催化剂,研究了水相中 2-氯代二噁英(CDD)、2,3-二氯代二噁英(DCDD)、1,2,3,7,8-五氯代二噁英

(PeCDD)以及八氯代二噁英(OCDD)的光催化降解反应,发现 TiO_2 能有效地催化二噁英的光解反应,而 PeCDD、OCDD 在 4 h 内分别降解了 84.6% 和 91.2%^[6]。Erick R. Bandala 等用日光作光源, TiO_2 作催化剂对艾氏剂进行了处理研究,发现 TiO_2 在开始几分钟对艾氏剂有强烈的吸附作用,水溶液中几乎检测不到艾氏剂的存在,当有光照时, TiO_2 表面发生电荷变化,结果艾氏剂发生脱附作用,重新回到水溶液中,通过加入氧化剂 H_2O_2 ,促使羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 的产生,从而对艾氏剂进行有效的氧化降解^[7]。Adriana Zaleska 等利用 UV/ TiO_2/O_2 系统对质量浓度为 40 mg/L 的林丹、*p,p'*-DDT 等含氯杀虫剂水溶液进行了处理,他们利用中空玻璃球支撑的 TiO_2 作催化剂,取得了比粉末状 TiO_2 更好的处理效果,反应 30 min 后 68%~90% 的杀虫剂成分被去除^[8]。

由于光催化氧化法可以充分利用自然资源日光而得到广泛的关注,其中光-Fenton 试剂法和 UV/ TiO_2 法由于其试剂易得而处理效果较好,成为两种最可能广泛采用的处理 POPs 的方法。研究表明,无论是对物质的降解还是矿化作用,光-Fenton 试剂法比 UV/ TiO_2 法取得更好的效果,但是光-Fenton 试剂法想取得更好的矿化效果,必须消耗大量的 H_2O_2 ,所以实际利用过程可以考虑将光-Fenton 试剂法作为一种预处理工艺和生物法结合起来使用。

1.2 声化学氧化法

声化学氧化法是利用声空化效应所带来的高温(>5 000 K)、高压(大约 50 MPa)来处理水中的有机污染物。超声波作用过程中在气泡与水界面处可产生高达 2 000 K 的温度,而持续几微秒后,该热点随之冷却(温度变化率达 109 K/s),并伴有强烈的冲击波和时速高达 400 km/h 的射流,这样的环境可以使高能化学键发生断裂,并促使“水相燃烧”的发生。在超声空化过程中,进入空化泡中的水蒸气在高温和高压下发生分裂及链式反应,产生羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 和 H_2O_2 ,而空化泡崩溃后使 $\text{HO}\cdot$ 和 H_2O_2 进入整个溶液中,易挥发的有机物可进入空化泡内进行类似燃烧化学反应的热解反应;不易或难挥发的有机物在空化泡气液上或进入本体溶液中同 $\text{HO}\cdot$ 和 H_2O_2 进行氧化反应,因此本方法可有效的对传统生物法难处理的 POPs 进行有效的处理。

W. James Catallo 等研究了含氯有机物对超声降解的敏感程度,有机物包括:3,3'-4,4'-四氯氧

化偶氮苯、2-氯双酚、2,4,8-三氯二苯呋喃、林丹、六六六、氯化烯烃和芳香氯化物等的混合物^[9]。实验过程中通过测定可滴定的氯含量增加,pH 降低,UV/可见光吸收光谱的变化,水溶液电化学性质的变化以及声解产物的形成或目标物的分解等实验,发现很多化合物在温和的超声波条件下即可发生分解或转化。Yi Jiang 等用 500 kHz 的超声波对氯苯、1,4-二氯苯、1-氯萘进行了处理研究^[10],表明超声波可以快速有效地降解以上三种物质,并且降解过程遵循表观一级反应动力学。在三种物质的降解过程中,随着氯原子的矿化,氯离子的出现和降解过程同时发生。由于羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 的氧化作用,可以检测到微量的中间产物,但是随着反应的进行,这些中间产物可以进一步得到降解。N. Gondrexon 等在实验室用 500 kHz 超声波对连续流的五氯酚进行了处理,反应器由三个单元组成,总体的处理效率最高可达 80%,而处理效率和五氯酚溶液的进水流速和超声波的能量有密切的关系^[11]。处理效率随着超声波能量的增大而提高。如果进水流速增大,由于五氯酚和 $\text{HO}\cdot$ 接触时间减少,处理效率会相应减少。

从国外利用超声波净化降解 POPs 的研究来看,它是一种处理 POPs 的有效方法,但是目前尚属探索阶段,有许多问题需要解决,如反应器的合理设计、高频超声波发生器研制、反应过程的定量化描述、空化泡界面特性的研究、连续化处理工艺开发等,因此需要各学科专业人才的共同合作,才能开发出高效经济的成套设备,满足大规模处理 POPs 的需求。

1.3 超临界水氧化法

超临界水氧化法(SCWO)是一种新型高效废水和废物处理技术,在一定的条件下(400~700 °C,24~50 MPa),水的密度、介电常数、离子积等常数下降,成为一种高扩散性、有良好传输性的超临界水。非极性有机物质溶解在超临界水中,会和添加的氧化剂发生单相反应,并矿化为 CO_2 和 H_2O ,其他的取代原子如 Cl、S、P 等会转化为 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 。

K. Hatakeda 等用 H_2O_2 作为反应的氧化剂,对两种多氯联苯化合物进行了超临界水氧化研究,发现在批式反应器中,3-一氯联苯最高去除率可达 99.999%,优于用 O_2 作氧化剂的条件;在流式反应器中,温度 400 °C、气压 30 MPa 的条件下,10.1~101.7 s 的时间内,超过 99% 的 3-一氯联苯化合物可以被降

解,在 11.8~12.2 s 内,KC-300(含三个氯原子的多氯联苯)99%以上也被降解^[12]。Kathleen C. Swallow 等发现,在 600~630 °C,25.6 MPa 的条件下,四氯代二苯并-p-二英和八氯代二苯并-p-二英可在极短时间内被迅速破坏^[13]。

超临界水氧化法在处理 POPs 时可以取得很好的效果,一般不会产生有毒有害的中间产物,而且处理过程中的剩余能量可以回收利用。但是此方法和其他的方法相比,投资大,运行费用高,不适合大规模利用,因此可以考虑和其他方法联合使用,用 SCWO 法进行终端处理经过浓缩或生物处理后的废水,这样可有效减少整体的投资运行费用。

1.4 其他方法

其他技术包括 Wojciech Jedral 等利用电化学氧化技术对多氯联苯进行了处理实验研究^[14]。James D. Rodgers 等利用 PbO₂ 作为阳电极对氯苯酚和五氯酚进行了彻底分解^[15]。William J. Cooper 等使用高能电子束辐照对水相中的蔡这种多环芳烃类化合物进行了去除研究^[16]。Rudolph A. Abramaovitch 等使用微波对土壤中的多氯联苯进行了处理研究^[17]。放射性 γ 射线等其他新兴的高新技术在研究 POPs 的降解过程中也不断被发展起来^[18]。

2 结论

高级氧化技术对持久性有机污染物的氧化能力强,去除彻底,有着其他一般氧化技术无法比拟的优势,但是高级氧化技术所需要的技术条件苛刻,投资高,无法满足大规模处理 POPs 的要求,所以研究此项技术和生物处理、化学技术的结合使用是国内外研究者应关注的一个重点,另一方面应不断通过技术创新,开发出可以大规模处理 POPs 新的工艺和设备,为 POPs 的控制提供强大的技术支持。

[参考文献]

- [1]Huston Patrick L, *et al.* Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction[J]. *Wat. Res.*,1999, 33(5):1 238-1 246
- [2]Engwall Margaret A, *et al.* Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-fenton reaction[J]. *Wat. Res.*, 1999, 33(5):1 151-1 158
- [3]Pignatello J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. *Environ Sci. Technol.*,1992,26:944-950
- [4]Benitez F Javier, *et al.* Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes[J]. *Chem-*

- osphere*, 2000, 41(8):1 271-1 277
- [5]Vollmuth Stefan, *et al.* Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB and Chlorinated Phenols During the Destruction-Treatment of Land-fill Seepage Water in Laboratory Model Reactor (UV,Ozone, and UV/Ozone)[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(12):2 317-2 331
- [6]张志军,等. 二氧化钛催化下的氯代二苯并-对-二英光解反应[J]. *环境化学*,1996,15(1):47-51
- [7]Bandala Erick R, *et al.* Solar photocatalytic degradation of aldrin [J]. *Catalysis Today*, 2002,76(2): 189-199
- [8]Zaleska Adriana, *et al.* Photocatalytic degradation of lindane, *p,p'*-DDT and methoxychlor in an aqueous environment[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*,2000, 135(2-3): 213-220
- [9]Catallo W James, Junk Thomas. Sonochemical dechlorination of hazardous wastes in aqueous systems[J]. *Waste Management*, 1995, 15(4):303-309
- [10]Jiang Yi, *et al.* Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,2002,(9):317-323
- [11]Gondrexon N, *et al.* Degradation of pentachlorophenol aqueous solutions using a continuous flow ultrasonic reactor: experimental performance and modeling[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,1999,(5): 125-131
- [12]Hatakeda K, *et al.* Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Science*, 1999,54(15-16):3 079-3 084
- [13]Swallow Kathleen C, Killilea William R. Comment on "Phenol oxidation in supercritical water:formation of dibenzo-furan, dibenzo-*p*-dioxin, and related compounds"[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992,26(9):1 849-1 850
- [14]Jedral Wojciech, *et al.* Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes [J]. *Electrochemistry Communications*,1999,(1):108-110
- [15]Rodgers James D, *et al.* Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols[J]. *Environ. Sci. & Technol.*,1999,33(9): 1 453-1 457
- [16]Cooper William J, *et al.* The removal of naphthalene from aqueous solutions using high-energy electron beam irradiation[J]. *Radiation Physics Chemistry*,2002,65(4-5): 571-577
- [17]Abramovitch Rudolph A, *et al.* Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy[J]. *Chemosphere*, 1998,37(8):1 427-1 436
- [18]Roger J, *et al.* Feasibility, system design, and economic evaluation of radiolytic degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin on soil[J]. *Water Environ. Res.*, 1996,68(2):178-187

[作者简介] 李文书(1978—),2000年毕业于哈尔滨工业大学市政环境工程学院给排水专业,现为同济大学环境科学与工程学院硕士生。E-mail:wenshulee830@163.com,电话:021-65901244。

[收稿日期] 2004-03-07