

高级氧化技术在印染废水处理中的研究进展

张治宏^{1,2} 王彩花^{1,3} 王晓昌¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 西安 710055; 2. 西安工业大学材料与化工学院 西安 710032;
3. 西安科技大学 西安 710054)

摘要 高级氧化技术是近年来很受人们关注的废水处理新技术,用其处理含有高浓度难降解有机污染物的印染废水的研究也在广泛展开。主要介绍了国内外采用湿式氧化法、超声波法、光催化氧化法、超临界氧化法和电化学氧化法等高级氧化技术处理染料废水的机理、研究进展及应用前景。

关键词 高级氧化法 印染废水 废水处理

The Research Progress of Advanced Oxidation Processes in Printing and Dyeing Wastewater Treatment

ZHANG Zhi - hong^{1,2} WANG Cai - hua^{1,3} WANG Xiao - chang¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology Xi'an 710055)

Abstract Advanced oxidation processes (AOPs), as new ways in wastewater treatment, are closely paid attention to in recent years. The research is widely developed, in which that the processes are used to treat the printing and dyeing wastewater containing high concentration of and difficultly degraded organics. This paper mainly introduces the mechanism, research progresses and application prospects of such advanced oxidation processes, as wet air oxidation, ultrasonic oxidation, photo-catalytic oxidation, supercritical water oxidation, electrochemical oxidation and so on.

Key words advanced oxidation processes (AOPs) printing and dyeing wastewater wastewater treatment

印染行业是工业废水的排放大户。印染废水传统的处理方法主要有:吸附法、混凝法、生物化学法、减量废水处理法等,这些方法因投资大,成本高,处理效率低等原因,还有待进一步改进。开发经济有效的印染废水处理技术已成为当今环保行业关注的课题之一。近年来,国内外专家开始研究高级氧化法处理印染废水。高级氧化法是由 Gaze^[1]等首次提出,泛指氧化过程中有大量羟基自由基参与的深度化学氧化过程,包括湿式空气氧化法、超声波氧化法、光催化氧化法、超临界水氧化法、电化学氧化法等,其最大特点是:使用范围广,处理效率高,反应迅速,二次污染小,可回收能量及有用物质。它的这些优点使其在难处理的印染废水的深度处理中有比较好的应用前景。本文将对这些方法的机理、研究进展以及应用前景予以简单介绍。

1 湿式氧化法

1.1 湿式氧化的机理

湿式氧化法是在高温(125 - 320)、高压(0.5 - 10 MPa)下用氧气或空气作为氧化剂,氧化水中溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物使之生成CO₂和H₂O的一种处理方法。一般认为,湿式氧化反应是自由基反应,反应分为链的引发、链的发展或传递以及链的终止3个阶段。链的引发阶段,主要是由分子氧与反应物分子作用生成羟基自由基(R·);链的发展或传递阶段,自由基与反应物分子相互作用,产生酯基自由基(ROO·)、羟基自由基(HO·)以及烷基自由基(R·),羟基自由基有强氧化性再去氧化有机废物;链的终止阶段,自由基之间相互碰撞生成稳定的分子,使链的增长过程中断,反应停止^[2]。

1.2 湿式氧化的研究进展

湿式氧化工艺最初是由美国的F.J. Zimmerman^[3]在1944年最先提出来的,并于1958年首次用其处理造纸黑液。Joglekar^[4]认为,该方法主要是用于处理浓度于燃烧处理而言太稀,于生物处理而言又太高,或具有较大毒性的有机工业废水。经过几十年的研究与开发,目前国际上已成功地湿式氧化法应用与包括印染废水在内的多种工业废水的处理。我国自20世纪80年代以来对湿式氧化法开始了研究。苏宏^[5]等用碳黑吸附-湿式氧化处理染料废水,在最适宜的条件下,COD去除率达到87%,色度去除率达到99%。周书天^[6]等采用湿式过氧化氢技术处理难生化降解的甲基橙,COD和色度的去除率分别达到85%和99%。袁芳^[7]等人以H₂O₂为氧化剂,采用湿式氧化法处理高浓度印染废水,在酸性条件下,反应时间40 - 60 min,COD去除率大于80%,色度去除率大于90%。

1.3 应用前景

一直以来,因为湿式氧化技术反应条件比较苛刻,设备要求高,使该项技术的应用受到一定的限制,但是近年来,由于高效廉价的催化剂的研制成功,使该项技术得以在常温常压下进行,有效地扩大了应用范围。

2 超声波氧化法

2.1 超声氧化的机理

一般认为,频率范围在15 kHz - 1 MHz的超声波辐照降解水中的化学污染物是由超声空化效应引起的物理化学过程。超声空化的热点理论模型认为^[8]:一定频率和压强的超声波辐照溶液时,在声波负压相作用下溶液中产生了空化泡,在随后的声波正压相的作用下空化泡迅速崩溃,整个过程发生在ns - μs的时间内,气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸

汽相的绝热压缩,产生瞬时的高温高压,形成所谓的“热点”。进入空化泡中的水蒸气在高温高压下发生了分裂及链式反应,产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HOO}\cdot$ 、 $\cdot\text{H}$ 等自由基以及 H_2O_2 和 H_2 等物质。声化学反应的途径主要包括高温高压热解反应和自由基氧化反应2种类型^[9]。

2.2 超声氧化的研究进展

超声波辐照的化学效应是由美国学者 Richards 于 20 世纪 20 年代首次报道的,他们发现超声波有加速二甲基硫酸酯的水解和亚硫酸还原碘化钾反应的作用,但未引起化学家的重视。直到 20 世纪 90 年代,超声波的物理化学效应才逐渐为人们所重视,并发展成为一种新型的水污染控制技术^[10],成为人们关注的热点之一。胡文容等^[11]用超声强化臭氧技术处理偶氮染料,超声功率 80 W 时,臭氧的投加量比单独使用减少 48%,而脱色率高达 90%;宋爽等^[12]也研究超声强化臭氧技术处理分散蓝染料,在最佳条件下,处理 5 min,脱色率高达 99%。华彬等^[13]研究了超声技术降解酸性红 B 废水,在一定的条件下,加入一定量的 NaCl,可使降解率达到 90%。

2.3 应用前景

目前,超声波技术所研究的对象多为单组分模拟体系,而实际印染废水中常含有多种污染物,因此,超声波技术在实际印染废水处理中的实用性还有待进一步的研究。此外,超声波技术降解印染废水大多属于实验室阶段,且由于声化学反应过程的降解机理、反应动力学及反应器的设计放大等方面的研究开展得很不充分,目前还难以实现工程化,但毕竟为处理印染废水提供了一条新的途径。

3 光催化氧化法

3.1 光催化机理

光催化氧化(非均相)是以 n 型半导体(如: TiO_2 、 ZnS 、 WO_3 、 SnO_2 等)作催化剂的氧化过程。当催化剂受到紫外光照射时,表面的价带电子(e^-)就会被激发到导带,同时在价带产生空穴(h^+),形成电子空穴对($h^+ - e^-$)。这些电子和空穴迁移到粒子表面后,由于空穴有很强的氧化能力,使水在半导体表面形成氧化能力极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基再与水中有机污染物发生氧化反应,最终生成 CO_2 、 H_2O 及无机盐等物质^[14]。

3.2 光催化的研究进展

1972 年, Fujishima 和 Honda^[15]发表了关于 TiO_2 电解水的论文,标志着光催化反应新时代的开始。印染废水成分复杂,是典型的难降解的有机高分子化合物。但是要降解这些物质所需的能量波长范围与紫外光的波长(200 - 400 nm)基本符合,因此国内外专家学者,开始尝试用光催化氧化技术处理印染废水。王文保等^[17]在紫外光照射下处理碱性绿染料溶液,不加 ZnS 时,脱色率为 1%,而加入 ZnS 光照 10 min 脱色率即达 94%,突出表现了 ZnS 对其具有很好的光催化脱色效果。涂代惠等^[18]采用自制的 TiO_2 膜和平板式固定床式光催化氧化反应装置进行印染废水的光催化氧化降解实验,结果表明,对 COD 的去除率为 68.4%,对色度去除率为 89.1%,对阴离子表面活性剂的去除率为 87.45%,出水达到国家规定的废水排放标准。许佩瑶等^[19]以纳米 TiO_2 为催化剂,紫外灯为光源,对印染废水中的直接冻黄 G 染料进行光催化降解,在合适的条件下,光照 6 h, COD 的去除率达到

80%,色度去除率达到 98.5%,表现出了非常好的处理效果。

3.3 应用前景

对于印染废水特别是色度较深的印染废水而言,光催化需要解决透光度的问题,因为印染废水中的一些悬浮物和较深的色度都不利于光线的透过,会影响到光催化效果。目前使用的催化剂多为纳米颗粒(太大时催化效果不好),回收困难,而且光照产生的电子-空穴对易复合而失活。如果能对催化剂进行改造,在不影响催化效率的前提下减少催化剂的流失,使成本得到降低将是其工业化的前提。另外,改紫外光为太阳光也是一个很好的思路,但太阳光的利用率是光催化的又一个难题,如果研制出利用效率更高的催化剂以提高太阳光的利用率就能解决这个问题。实际上,刘小玲等^[20]已经开始研究太阳光照射下,以纳米 Cu_2O 为催化剂处理印染废水,相信这些技术的突破性研究将使光催化氧化法处理印染废水的工业化处理成为可能。

4 超临界水氧化法

4.1 超临界水氧化法机理

超临界水是指水处于其临界点(374 °C, 22.1 MPa)以上的高温高压状态。超临界水氧化反应是基于自由基反应机理,在超临界状态下水成为非极性有机物的良好溶剂,这样有机物的氧化反应就可以在富氧的均一相中进行,由氧气攻击最弱的 C-H 而产生有机自由基,进一步反应生成过氧自由基($\cdot\text{HO}_2$),进一步反应生成的过氧化物相当不稳定,再进一步断裂生成 CO_2 、 H_2O 等简单无害的小分子化合物。同时较高的温度也使反应速度加快,甚至几秒内就能完成对大部分有机物的破坏^[21]。

4.2 超临界水氧化法进展

超临界水氧化法是 1982 年由美国学者 Modell^[22]提出的一种能够彻底破坏有机物结构的新型氧化技术。近年来,世界上很多发达国家已应用该项技术进行难降解有机物的治理。龚为进^[23]全面介绍了超临界水氧化法治理难降解染料废水的可能性。林春绵等^[24]采用超临界水氧化法降解染料中间体,在一定的范围内,增加氧化降解的温度,增加初始废水的浓度以及延长接触时间都可以增加 COD 去除率,最高可达 99.7%。马承愚等^[25]利用超临界水氧化法处理偶氮染料生产废水,结果表明:温度为 520 °C,压力为 28 MPa,氧化反应时间为 180 s 和 240 s 时,其 COD 去除率分别达到 98.37% 和 99.09%,后者条件下的色度去除率为 99.67%,使高浓度难降解印染废水处理达到国家排放标准。

4.3 应用前景

超临界水氧化法是一种新兴且很有发展前景的废水处理技术。经过 20 多年的发展,该方法已有了很大的进展,但仍有一些问题,如盐沉淀、腐蚀及基础数据缺乏等问题还没有得到根本的解决。这些问题在一定程度上阻碍了超临界水氧化法的工业化进程。超临界水氧化法已经在工业废水处理上显示出勃勃生机,相信随着科学技术的不断发展,该方法也会得到广泛的应用。

5 电化学氧化法

5.1 电化学氧化法机理

电化学氧化法的机理主要是通过电极材料的作用产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2$)、 H_2O_2 、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性基团来氧化水体中的有机物。该方法只发生在水中,且不需另加催化

剂,避免了二次污染。由于其可控制性强,无选择性,条件温和,兼有气浮、凝聚、杀菌作用,废水中的金属离子可使正负极同时作用等优点,所以对于难生化降解的有机物有比较好的处理效果^[26]。

5.2 电化学氧化研究进展

早在 20 世纪 40 年代国外就有人提出利用电化学方法处理废水,但由于电力缺乏和成本较高,发展缓慢。20 世纪 60 年代初期,随着电力工业的迅速发展,电化学水处理技术开始引起人们的注意。自 20 世纪 80 年代以来,随着人们对环境科学认识的不断深入和对环保要求的日益提高,电化学氧化法因具有其他处理方法难以比拟的优越性而引起广大环保工作者的很大兴趣^[27]。Demmin 等^[28]以可溶性的铁或铝为阳极,研究了地毯印染废水的电化学处理,结果表明 BOD 和 COD 去除率达 50% - 70%,色度去除率达 90% 以上。Kennedy^[29]指出电化学方法对印染废水的脱色非常有效,当电化学反应器中废水主流区 Fe^{2+} 质量浓度为 200 - 500 mg/L 时,色度去除率为 90% - 98%,COD 和 BOD 去除率分别为 50% - 70%。但是采用这种可溶性的电极氧化法,电极的消耗过大。所以,新型电极的开发就成为大家关注的热点之一。贾金平等^[30]利用活性碳纤维与铁的复合电极降解多种模拟印染废水,取得了较好的结果。雷阳明等^[31]以 PbO_2/Ti 为阳极,处理模拟印染废水,色度和 COD 去除率最高可达 99.5% 和 78.6%。

5.3 应用前景

电化学氧化法去除有机污染物主要集中在具有生物毒性的化合物,依靠电化学方法特有的电催化功能,可以选择性地使有机物氧化降解到某一特定阶段,这是电化学氧化法最具有吸引力和挑战性的方面。电化学方法与其他方法的兼容性较好,较容易与其他方法配合使用,从而达到最佳处理效果。但是用电化学法彻底分解水中有机物能耗较高,设备成本也较高,这是电化学法单独使用时需要克服的问题。

6 结语

高级氧化技术是一种新兴的水处理技术,由于其在污染物降解中具有高效性、普适性和氧化降解的彻底性等优点,已成为水处理研究领域的热点课题。但就目前来说,单一地使用这类技术彻底去除染料废水中的 COD 和色度,成本还比较高,与产业化应用还有一定的距离。采用高级氧化技术与生物的组合工艺,即利用高级氧化工艺的强氧化性,使印染废水中难降解有机物氧化为易于降解的物质,然后进行生化处理,这样既能有效地提高处理效率,又能降低处理成本,将有非常广阔的应用前景。

参考文献

[1] W H Gaze. Drinking water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21: 224.
 [2] 杨爽,江洁,张雁秋. 湿式氧化技术的研究进展. *环境科学与管理*, 2005, 30(4): 88 - 90.
 [3] Zimmerman. New waste disposal process. *Chemical Engineering*, 1958, 65(8).
 [4] H S Joglekar, S D Samant, J B Joshi. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water research*, 1991, 25(2): 135 - 145.
 [5] 苏宏,满春生. 碳黑吸附-湿式氧化再生处理染料废水的研究. *吉林化工学院学报*, 1992, 9(2): 34 - 39.
 [6] 周书天,杨润昌,黄明,等. 湿式过氧化氢氧化处理高浓度染料废

水的工艺研究. *重庆环境科学*, 2001, 23(2): 62 - 64.
 [7] 袁芳,董俊明,胡献舟. 过氧化氢湿式催化氧化技术处理高浓度印染废水的研究. *化工之友*, 2006(8): 4 - 5.
 [8] Suslick K S. Sonochemistry. *Science*, 1990, 247: 1 439 - 1 445.
 [9] Henglein A, Kormann C. Scavenger of OH radicals produced in the sonolysis of water. *International Journal of Radiation Biology*, 1985, 48: 251 - 258.
 [10] Hoffmann M R, Hua I, Hocheimer M. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrasonic Sonochemistry*, 1996(3): 163 - 172.
 [11] 胡文容,钱梦禄,高廷耀. 超声强化臭氧氧化偶氮染料的脱色性能. *中国给水排水*, 1999, 15(11): 1 - 4.
 [12] 宋爽,金红丽,何志桥. 超声强化臭氧氧化分散蓝染料废水的研究. *浙江工业大学学报*, 2006, 34(3): 306 - 309.
 [13] 华彬,陆永生,唐春燕,等. 超声技术降解酸性红 B 废水. *环境科学*, 2000, 21(2): 88 - 90.
 [14] 彭晓春,陈新庚,黄鹤,等. n - TiO_2 光催化机理及其在环境保护中的应用研究进展. *环境污染技术与设备*, 2002, 3(3): 1 - 6.
 [15] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238(5358): 37 - 38.
 [16] 蒋伟川,王琪全,俞传明. 半导体光催化降解分散染料溶液的研究. *上海环境科学*, 1995, 14(5): 8 - 10.
 [17] 王文保,乐永德,花日茂. ZnS 对可溶性染料的光催化降解研究. *安徽农业大学学报*, 1997, 24(4): 401 - 403.
 [18] 涂代惠,史长林,杨云龙. TiO_2 膜光催化氧化法深度处理印染废水. *中国给水排水*, 2003, 19(2): 53 - 55.
 [19] 许佩瑶,吴扬,李海宗. 纳米 TiO_2 光催化降解直接冻黄染料的研究. *水处理技术*, 2005, 31(12): 31 - 33.
 [20] 刘小玲,陈金毅,周文涛,等. 纳米氧化亚铜太阳光催化氧化法处理印染废水. *华中师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 36(4): 475 - 477.
 [21] 孙应届,徐迪民,刘辉. 超临界水氧化技术研究与应用进展. *中国给水排水*, 2002, 18(2): 35 - 37.
 [22] Medoll M. Treatment for Oxidation of Organic Material in Supercritical Water. US4338 299, 1982.
 [23] 龚为进. 难降解染料废水治理新技术 - 超临界水氧化法. *中原工学院学报*, 2005, 16(1): 60 - 62.
 [24] 林春绵,袁细宁,沈雁,等. 一酸在超临界水中的氧化降解. *高校化学工程学报*, 2000, 14(5): 480 - 483.
 [25] 马承愚,姜安玺,彭英利,等. 超临界水氧化法处理偶氮染料生产废水水质的实验研究. *黑龙江大学自然科学学报*, 2005, 22(4): 525 - 527.
 [26] 缪娟,符德学. 电化学技术在废水处理中的应用. *化工时刊*, 2005, 19(9): 46 - 49.
 [27] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术. 北京: 化学工业出版社, 2002. 189 - 190.
 [28] Demmin T R, Unrich K D, Timothy Y. Improving carpet wastewater treatment. *American Dyestuff Reporter*, 1988, 77(6): 13 - 14, 17 - 18.
 [29] Kenedy M. Electrochemical wastewater treatment technology for textile. *American Dyestuff Reporter*, 1991, 80(9): 26, 28, 94.
 [30] 贾金平,杨骥,廖军. 活性炭纤维 (ACF) 电极法处理染料废水的探讨. *上海环境科学*, 1997, 16(4): 19 - 22.
 [31] 雷阳明,申哲民,贾金平,等. 电化学氧化法和高铁混凝法处理染料废水的研究. *环境科学与技术*, 2006, 29(2): 75 - 76.

作者简介 张治宏, 1973 年生, 男, 西安工业大学讲师, 西安建筑科技大学在读博士研究生, 主要从事水污染控制及资源化研究。

(收稿日期: 2008 - 03 - 10)