微波诱导活性炭催化氧化有机废水的研究进展

蒋文新[1,2],张光玉[2],季 民[1],银宝燕[3],李艳丽[2]
(1. 天津大学环境科学与工程学院,天津 300072; 2. 交通部天津水运科学工程研究院水路交通环境保护技术实验室,天津 300456; 3. 天津北三河管理处,天津 301800)

[摘要] 微波诱导活性炭催化氧化技术为有机废水处理提供了一种新的解决途径。全面阐述了该技术的催化氧化机理、微波反应器类型和处理效果,结合实际工程需求,对目前研究中存在的问题和发展趋势进行系统分析,以期为微波诱导活性炭催化氧化技术的工程化应用提供指导。

[关键词] 微波;活性炭;催化氧化;有机废水
[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)01-0006-04

Research progress in the application of microwave induced activated carbon catalytic oxidation process to the organic wastewater

Jiang Wenxin[1,2], Zhang Guangyu[2], Ji Min[1], Yin Baoyan[3], Li Yanli[2]
(1. *School of Environmental Science and Engineering*, *Tianjin University*, *Tianjin* 300072, *China*;
2. *Laboratory of Environmental Protection in Water Transport Engineering*, *Tianjin Research Institute of Water Transport Engineering*, *M. O. C.*, *Tianjin* 300456, *China*;
3. *Tianjin Beisanhe Water Conservancy Department*, *Tianjin* 301800, *China*)

Abstract: Microwave induced activated carbon catalytic oxidation process has provided a new method for the organic wastewater treatment. An all-sided interpretation of the mechanism of catalytic oxidation process, types and treatment effectiveness of the microwave reactor is given. The actual project needs, and problems existed in the present research and development trends are analyzed systematically, in the hope of offering some guidance for the industrialization of microwave induced activated carbon catalytic oxidation process.

Key words: microwave; activated carbon; catalytic oxidation; organic wastewater

微波诱导催化氧化技术(MICOP)是将高强度短脉冲微波辐射聚焦到含有某些“敏化剂”的固体催化剂床表面上,通过表面点位与微波能的强烈相互作用,将微波能转变为热能,从而选择性地升高某些表面点位的温度,当反应物与其接触时就可能发生化学催化反应[1-2]。

活性炭作为一种优良的吸附剂已在废水处理中得到广泛应用[3],同时活性炭还是一种电阻型吸波材料,干燥后的活性炭在微波辐照下能快速吸波升温,20 s 时温度即可达到 1 000 ℃以上。活性炭的强吸波性使其可作为“敏化剂”,已广泛用于微波法治理环境污染物中[4-5]。微波诱导活性炭催化氧化技术已成为国内外处理高浓度难降解有机废水的研究热点之一。笔者对微波诱导活性炭催化氧化的机理进行了论述,并对该技术的处理效果、发展方向进行了分析,以期为工程应用提供理论指导。

1 微波诱导活性炭催化氧化机理

目前研究认为微波诱导活性炭催化氧化的反应机理为“热点效应”与“羟基自由基理论”。

1.1 热点效应

“热点效应”又称“过热效应”,即活性炭强烈吸收微波能,其某些表面点位很快达到高温,从而形成活性中心,当溶液中的有机物与这些点位接触时即可发生化学反应,最终降解为 CO_2 和 H_2O,同时在催化剂-活性炭表面产生空位,重新吸附溶液中的有机分子,这一动态平衡的不断进行导致反应器中

[基金项目] 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(TKS090203);交通运输部应用基础研究项目(06110001)

的有机物分子逐渐被降解。李雨等[6]研究发现当活性炭投加量达到一定比例时,微波场中的活性炭会出现“打火”现象。彭金辉等[7]研究认为微波加热活性炭时,活性炭并不是被整体加热,而是在表面处的某些点位产生“打火”,从而被迅速加热,即使活性炭温度达到 950 ℃,也会发生类似现象。Huashan Tai 等[8]利用颗粒活性炭吸附水溶液中的苯酚,之后将活性炭放入功率为 1 000 W 的微波炉中辐照,150~180 s 后苯酚完全降解成 H_2O 和 CO_2。实验结果表明,在微波场中活性炭表面“热点”处的温度高达 1 200~1 800 ℃,正是这些“热点”处理分解水中的有机物。

1.2　羟基自由基理论

微波催化氧化法的羟基自由基理论是近年来提出的。羟基自由基(·OH)氧化性极强,可诱发一系列自由基链反应,直接降解水中的各种污染物,最终将污染物降解为 CO_2、H_2O 和其他矿物盐。羟基自由基氧化效率高、氧化速度快,是许多高级氧化工艺如湿式氧化法、超临界水氧化法、光化学氧化法、电化学氧化法、声化学氧化法及相应催化氧化法的氧化主体。

S. Horikoshi 等[9-11]将微波技术与光催化降解技术结合处理难降解有机污染物,其研究认为微波辐照大大促进了·OH 的形成,增加了 TiO_2 的表面活性,从而提高对有机污染物的降解效率,实验还证明单独微波辐照不能产生·OH。路建美等[12]在研究单体均聚与共聚反应时发现微波辐照能增加反应中的自由基数量。其认为体系中的极性分子吸收微波能后,极性键高速旋转、振荡并发生断裂,从而产生更多自由基。张耀彬[13]发现单独采用微波加热时,水溶液中不产生羟基自由基,这是由于微波能不足以破坏或重组化学键[14];当活性炭存在时,水中的活性炭在微波辐照下能达到局部(瞬间)高温,而此时水仍维持液相状态,类似于湿式空气氧化的条件,从而产生·OH。Xie Quan 等[15]研究发现微波、活性炭和氧源是微波诱导活性炭催化降解有机物时产生·OH 的必不可少的 3 个条件。

2　微波反应器类型

2.1　家用微波炉

目前大多数微波诱导活性炭催化氧化研究都是在改造后的家用微波炉中进行的,常用的微波炉多为格兰仕、LG 和夏普等品牌,如表 1 所示[16-24]。

表 1　家用微波炉反应器

微波反应器	降解物质	处理工艺
格兰仕 WP 800 型	苯酚	MW-H_2O_2-AC
格兰仕 WD 900 B 型	印染废水	MW-AC
格兰仕 720 型	甲基红	MW-H_2O_2-AC
夏普 R-5880 型	阳离子红	MW-AC
格兰仕 WD-750 B 型,750 W	结晶紫	MW-改性 AC
格兰仕 G8023ESL-V8 型,800 W	亚甲基蓝	MW-载铁 AC
格兰仕 700 型	苯酚	MW-AC
格兰仕 G8023ESL-K8 型,800 W	含油废水	MW-AC-Fenton
LG WD700 型,750 W	甲基紫染料废水	MW-AC

采用改造的家用微波炉进行研究虽已取得一定成果,但仍存在诸多不足:(1)家用微波炉的工作波为脉冲式的半波倍压整流制式,属于间歇式加热,而且微波炉内的有效功率受电网电压波动的影响较大;(2)家用微波炉的加热范围主要集中在炉腔底部的托盘上,对水样和催化剂的加热不均匀;(3)功率密度比较低,一些对场强要求较高的实验无法在家用微波炉内实现;(4)家用微波炉无法为中试设备的设计提供准确的数据,而且一些被家用微波炉所否定的实验,有可能在专用微波反应器内获得成功。

2.2　专用微波反应器

专用微波反应器一般采用微波功率自动变频控制和非脉冲连续微波加热技术,可自动调整和控制反应过程,达到准确的温度和反应过程控制效果,微波作用时间更长,产率更高。有些反应器同时配备了电磁和机械两种搅拌方式,在反应过程中可进行冷凝回流、滴液及分水等操作。专用微波反应器可为工程应用装置或设备的设计制造提供可靠参数,对设备放大和实际工程应用有很强的指导意义。微波诱导活性炭催化氧化废水的研究中主要使用 NJL07-3 型、MAS-1 型和 MCL-3 型微波反应器,见表 2[25-32]。

表 2　专用微波反应器

微波反应器	降解物质	处理工艺
NJL07-3 专用微波炉	弱酸艳蓝　弱酸艳绿	MW-AC
	苯酚	MW-AC
	酸性芷青　酸性嫩黄	MW-AC
MAS-1 型微波反应器	苯酚	MW-AC
	橡胶促进剂废水	MW-AC/Fe
	丁腈胶乳废水	MW-AC
MCL-3 型微波反应器	番茄酱加工有机废水	MW-Fenton-AC
	结晶紫	MW-AC

3　处理方式

目前微波诱导活性炭催化氧化处理废水的研究多采用批式处理,即取一定体积的模拟水样或实际废水,投加适量活性炭,在设定的微波功率下辐射一

定时间,根据处理效果优化运行参数。由于微波可在较短时间内将水加热至沸腾,水样损失将影响分析结果的准确性。为此,目前多采用附加冷凝装置[17]和处理后补充纯水的方法[30]。在处理过程中活性炭完全浸没于水样中,由于水对微波有很强的吸收作用,导致大部分微波能量被水样吸收,可能会减弱活性炭的催化作用,但大量研究结果表明该方式对有机废水有很好的处理效果[19,22,24],其动力学研究及关键参数优化结果可为实际工程应用提供一定的理论基础。

连续处理是将活性炭固定床安装在微波反应腔体内的一种动态处理方式,即用恒流泵将待处理水样泵入固定床中,在微波辐射下进行催化降解,出水经冷却塔冷凝后进行收集并分析。张耀斌等[4]采用活性炭固定床微波催化氧化处理酸性蒽醌绿染料废水,当固液体积比为 1:1,酸性蒽醌绿染料质量浓度为200 mg/L,HRT 为 10 min,微波功率为 250 W 时,脱色率可达 87.5%。卜龙利等[5]研究了微波辅助催化氧化作用下活性炭固定床反应器对对硝基酚溶液的处理效果,消除活性炭的吸附作用后,在微波功率为500 W,水流量为 6.4 mL/min,空气流量为 40 或60 mL/min 条件下,对两种质量浓度的对硝基酚溶液(218.6、1 200 mg/L)的去除率>90%,矿化率超过65%,溶液的可生化性从 0.284 提高到 0.607。连续处理方式推进了微波诱导活性炭催化水处理技术的工程化应用进程,但在关键参数确定和成本优化方面尚有待深入研究。

4　废水处理情况

目前微波诱导活性炭催化氧化处理废水的研究多集中于固定浓度下对微波功率、辐射时间和活性炭用量的考察和优化。大量研究结果表明,提高微波功率和活性炭投加量可有效提高对污染物的去除率,缩短辐射时间,其原因在于微波功率的提高可增加活性炭表面的"热点"数量及吸收的能量,进而提高去除率[31]。从表 3 可以看出微波诱导活性炭催化氧化技术在各类废水处理中表现出良好的去除效果(去除率在 77%~99.6%)[17,19,22,25,30-31],但研究对象多为固定体积的水样,处理量集中在 50~100 mL,相关研究较少涉及对不同体积水样的处理能力和效果。此外,在活性炭投加量相对较大和 200~900 W 微波辐射下易取得良好的去除效果,但若在此研究结果基础上进行放大试验和工程应用,从运行成本考虑是不经济的。

表 3　微波诱导活性炭催化氧化废水的处理情况

项目	质量浓度/(mg·L^{-1})	pH	处理量/mL	活性炭/g	粒径	微波功率/W	辐射时间/min	去除率/%
弱酸艳蓝 弱酸艳绿	100.0	—	100	17.5	0.15~0.27 mm	600	12	89.16 90.05
印染废水	948.6	6.5	100	1.0	35~200 目	900	8	93.6
阳离子红	50.0	7.0	50	4.0		300	4	99.4
丁腈胶乳废水	3 500.0	6.0	100	3.0	粉末	200	4	96.6
苯酚	100.0	—	100	6.0	12~18 目	462	5	94.2
甲基紫废水	100.0	2~10	50	0.2	颗粒	450	8	91.2

注:处理印染废水及丁腈胶乳废水时,质量浓度均指 COD。

卜龙利[33]根据能量转换和守恒原理,对微波诱导活性炭催化氧化技术进行了系统分析,研究认为,该实验条件下处理高浓度废水在经济上是可行的,但经济成本会因能量利用率过低而偏高。能量利用率偏低与微波装置、负载阻抗和反应器设计等因素有关,可改变微波频率、采用单模微波谐振腔和改变反应器形状来提高微波腔内能量的利用率。此外热交换器的能量损失是导致经济成本偏高的另一主要因素。

5　技术发展趋势

微波诱导活性炭催化氧化技术降解有机废水已表现出诸多优点,如降解率高、处理时间短、可在常压下进行等,但其实际工程应用还需要进一步研究探索。目前的研究规模普遍偏小,反应器多为改装后的家用微波炉,且多为静态研究,连续处理较少;大部分研究集中于模拟水样的处理,实际废水较少,且以染料废水的处理研究居多;另外,微波诱导催化氧化的处理对象有一定针对性,应以高浓度、难降解有机污染物为目标,而目前的研究成果尚缺乏针对性和工程指导性。因此深入研究催化氧化机理,利用专用微波装置揭示各运行参数间的内在关系,以工程化应用为目标进行系统研究,对推动微波诱导活性炭催化氧化降解有机废水技术的产业化进程具有重要意义。

[参考文献]

[1] 黄大鹏,张耀斌,王钊. 微波辅助空气氧化水溶液中的 PCP[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(12):82-85.

[2] Zhang Yaobin,Quan Xie,Zhao Huimin,et al. Degradation of H-acid in aqueous solution by microwave assisted wet air oxidation using Ni-loaded GAC as catalyst[J]. Journal of Environmental Science,2005,17(3):433-436.

[3] 蒋文新,张巍,常启刚,等. 强化活性炭吸附技术深度处理焦化废水的可行性研究[J]. 环境污染与防治,2007,29(4):265-270.

[4] 张耀斌,全燮,薛大明,等. 流动态微波催化反应器处理染料废水的工艺稳定性[J]. 中国环境科学,2002,22(3):235-238.

[5] 卜龙利,陈硕,全燮,等. 微波辅助湿式氧化处理对硝基酚溶液的研究[J]. 中国科学:E 辑,2005,35(3):324-336.

[6] 李雨,张世敏,彭金辉,等. 微波-活性炭催化降解有机废水的研究现状和发展趋势[J]. 环境科学导刊,2008,27(4):59-62.

[7] 彭金辉,张利波. 综合利用烟杆废料制取优质活性炭[J]. 林产化学与工业,2002,22(3):85-87.

[8] Tai Huashan,Jou C J G. Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat phenol[J]. Chemosphere,1999,38(11):2667-2680.

[9] Horikoshi S,Hidaka H,Serpone N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination technique:Ⅳ. Non-thermal effects in the microwave-assisted degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in UV-irradiated TiO_2/H_2O dispersions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry,2003,159(3):289-300.

[10] Horikoshi S,Saitou A,Hidaka H. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. V. Thermal and nonthermal effects of microwave radiation on the photocatalyst and on the photodegradation of rhodamine-B under UV/vis radiation[J]. Environmental Science & Technology,2003,37(24):5813-5822.

[11] Horikoshi S,Hidaka H,Serpone N. Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of OH radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photocatalysis in aqueous TiO_2 dispersions[J]. Chemical Physics Letters,2003,376(3/4):475-480.

[12] 路建美,张正彪,吴健飞,等. 微波辐射下均聚和共聚反应机理[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(3):130-132.

[13] 张耀彬. 微波辅助湿式空气氧化水中难降解有机物的研究[D]. 大连:大连理工大学,2005.

[14] Kubrakova I V. Effect of microwave radiation on physicochemical processes in solutions and heterogeneous systems:applications in analytical chemistry[J]. Journal of Analytical Chemistry,2000,55(12):1113-1122.

[15] Quan Xie,Zhang Yaobin,Chen Shuo,et al. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2007,263(1/2):216-222.

[16] 刘龙,赵浩,徐炎华. 微波-H_2O_2-活性炭协同催化氧化处理苯酚废水[J]. 南京工业大学学报:自然科学版,2010,32(1):46-49.

[17] 王湖坤,张伟. 微波辐射-活性炭法处理印染废水的研究[J]. 湖北师范学院学报:自然科学版,2008,28(2):31-33.

[18] 黄卫红,陈义群,阮介兵,等. 微波/活性炭/双氧水协同降解甲基红废水的研究[J]. 环境工程学报,2008,2(12):1655-1658.

[19] 张亚平,蔡慧农,韦朝海,等. 微波诱导活性炭氧化降解阳离子红 GTL 废水的特性[J]. 生态环境,2008,17(5):1792-1795.

[20] 张朝红,沈曼莉,王冬梅,等. 碳酸钠溶液改性活性炭催化微波照射降解结晶紫[J]. 中国给水排水,2008,24(23):80-84.

[21] 张朝红,凌洪洁,单亚波,等. 硫酸铁改性活性炭催化微波照射快速降解亚甲基蓝的研究[J]. 渤海大学学报:自然科学版,2007,28(4):301-305.

[22] 孙维义,宋宝增. 微波诱导氧化处理苯酚废水研究[J]. 西南科技大学学报,2008,23(1):61-65.

[23] 张金生,关晓彤,李丽华. 微波诱导过氧化氢氧化处理含油废水[J]. 辽宁石油化工大学学报,2007,27(2):7-9.

[24] 国伟林,姬广磊,王西奎. 载锰活性炭对甲基紫染料微波降解作用研究[J]. 济南大学学报:自然科学版,2004,18(4):373.

[25] 董磊,乔俊莲,闫丽,等. 微波协同活性炭处理蒽醌类染料废水研究[J]. 水处理技术,2010,36(1):40-43.

[26] 吴慧英,施周,陈积义,等. 活性炭-微波辐射法去除苯酚的机理研究[J]. 环境工程学报,2009,3(1):67-71.

[27] 董磊,乔俊莲,闫丽,等. 微波协同活性炭处理偶氮染料废水的研究[J]. 环境污染与防治,2010,32(4):34-39.

[28] 吴慧英,陈积义,施周,等. 微波辐射/活性炭工艺处理高浓度苯酚废水研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2008,35(2):89-92.

[29] 鲁建江,李维军,陈景文,等. 活性炭吸附—微波催化氧化处理番茄酱加工有机废水[J]. 环境科学与技术,2009,32(3):139-142.

[30] 田园,杜永祥,陈芳艳. 微波辐照活性炭/铁屑处理橡胶促进剂生产废水[J]. 环境工程学报,2010,4(5):1121-1124.

[31] 田园,陈广春,蒋成龙. 活性炭-微波辐照处理丁腈胶乳生产废水的研究[J]. 环境工程学报,2007,1(9):82-85.

[32] 陈孟林,邹异红,李爱雯,等. 微波—活性炭催化法处理结晶紫溶液的研究[J]. 广西师范大学学报:自然科学版,2004,22(3):77-80.

[33] 卜龙利. 高浓度有毒有机废水微波辅助常压连续催化湿式氧化工艺研究[D]. 大连:大连理工大学,2006.

[作者简介] 蒋文新(1979—　),2008 年毕业于华东理工大学,博士,助理研究员。E-mail: wenxjiang@yahoo.com.cn。

[收稿日期] 2011-10-13(修改稿)