



废水的高级氧化深度处理新技术



高级氧化技术发展史

- 1894年，法国科学家Fenton发现酸性水溶液中 Fe^{2+} 和 H_2O_2 混合后可以有效的将酒石酸氧化。
- 这项研究的发现为人们分析还原性有机物和选择性氧化有机物提供了一种新的方法。
- 后人为了纪念这位伟大的科学家，将 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 命名为Fenton试剂，使用这种试剂的反应称为Fenton反应。



高级氧化技术发展史

- 1935年Weiss提出 O_3 在水溶液中可与 OH^- 反应生成 $OH\cdot$ 。
- 1948年Taube和Bray在实验中发现 H_2O_2 在水溶液中可以解离成 $HO_2\cdot$ ，并诱发产生 $OH\cdot$ ，随后陆续出现关于 O_3 和 H_2O_2 组合的高级氧化技术的报道。
- 1987年Glaze等首先系统的提出了高级氧化的定义，即利用反应中产生的强氧化性的 $OH\cdot$ 作为主要氧化剂氧化分解和矿化水中有机物污染物的氧化方法。
- 20世纪70年代，Prengle和Cary等率先发现光催化可以产生 $\cdot OH$ 自由基，从而揭开了光催化高级氧化的研究序幕。
- 近20多年以来，各种高级氧化方法逐渐被发现并在水处理中获得应用。

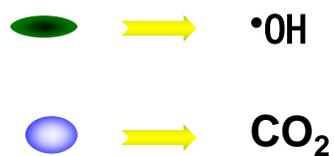
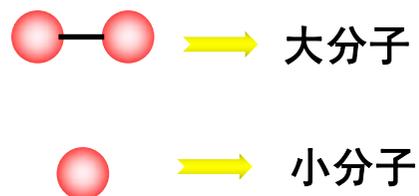
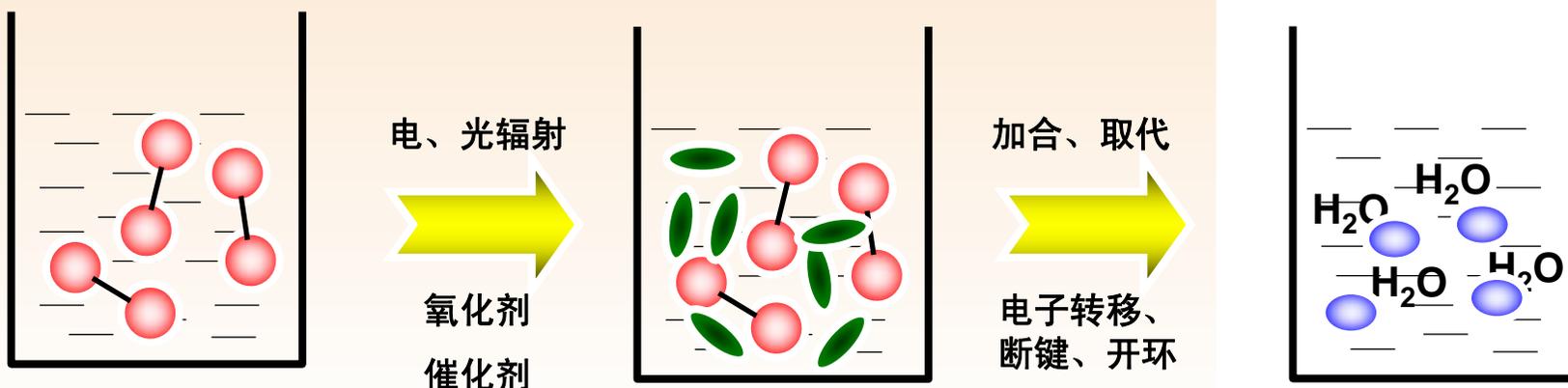


高级氧化技术原理

- 高级氧化技术---是运用氧化剂、电、光照、催化剂等在反应中产生活性极强的自由基(如 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等), 再通过自由基与有机化合物间的加合、取代、电子转移、断键、开环等作用, 使废水中难降解的大分子有机物氧化降解成为低毒或者无毒的小分子, 甚至直接分解成为 CO_2 和 H_2O , 达到无害化的目的。



高级氧化技术机理





高级氧化技术特点

- 与其它传统的氧化法相比，高级氧化技术具有如下特点：
- (1)氧化能力强、选择性小、反应速率快：反应体系产生大量活泼的 $\text{OH}\cdot$ ，其氧化还原电位高达**2.8V**，与大多数有机物反应时速率常数可达 $10^6\sim 10^9 / (\text{M}\cdot\text{S})$ ；
- (2) $\text{OH}\cdot$ 具有很高的电负性或亲电子性，电子亲和能为**569.3KJ**，可诱发后面一系列的自由基链反应，从而达到去除污染物的目的；



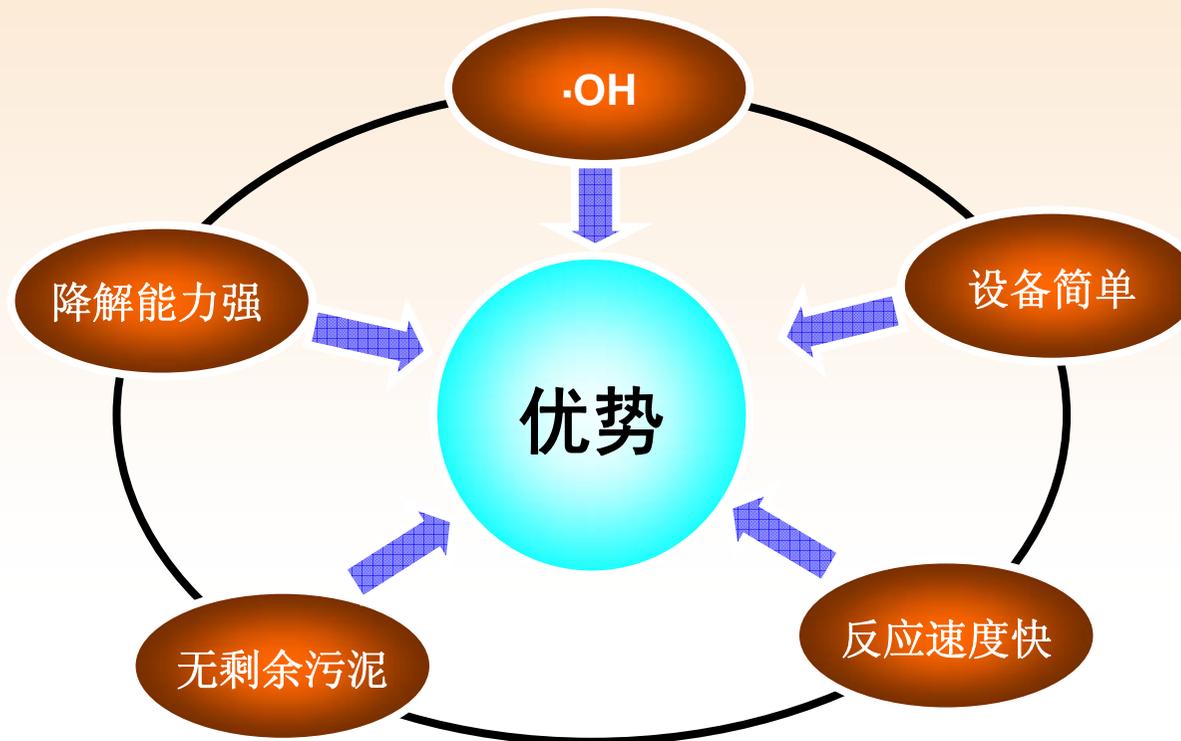
高级氧化技术特点

- **(3)**反应条件温和，无需高温高压；
- **(4)**即可作为单独处理技术，又可与其它处理过程相耦联，如作为生化处理的预处理，从而大大的降低处理成本；
- **(5)**操作简单，易于设备化管理。



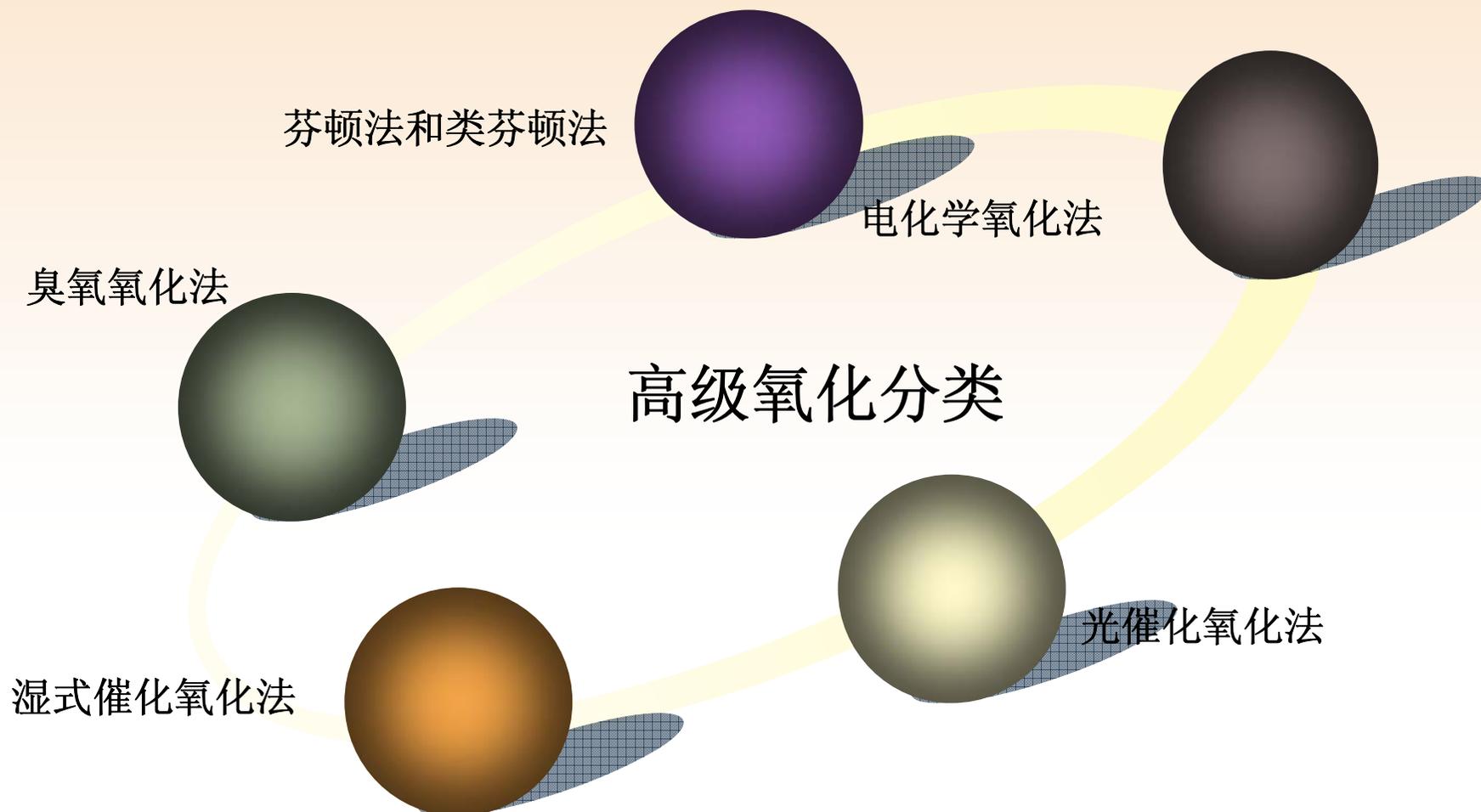
高级氧化技术优势

- 高级氧化技术与传统的处理方法相比具有明显的优势：





高级氧化技术分类





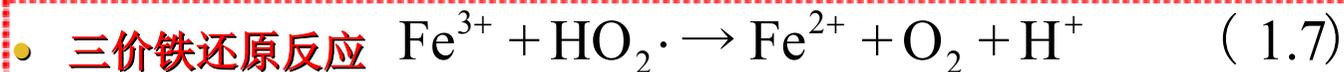
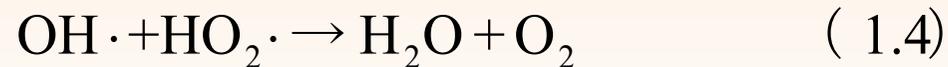
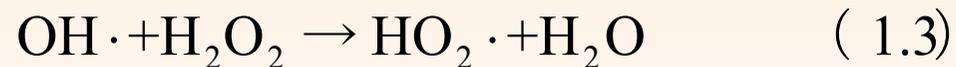
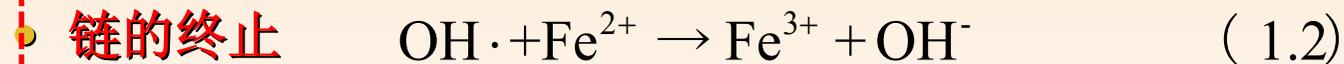
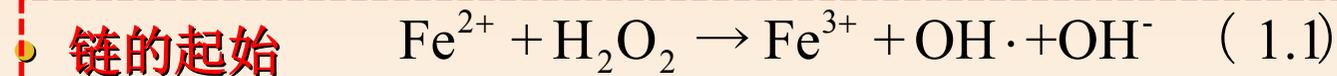
芬顿及类芬顿

- **Fenton法**
- 在高级氧化技术中研究最为广泛的一种；
- 已有一百多年的应用历史；
- **1964年Eisenhauer首次使用Fenton试剂处理苯酚及烷基苯废水，开创了Fenton试剂用于废水处理的先例。**



芬顿及类芬顿

- Fenton基本反应机理:





芬顿及类芬顿

- Fenton反应的缺点问题：
 - ① 反应只是在pH值接近3的时候有较好的活性。在较高的pH下，例如pH大于6的时候，Fenton试剂的效果由于铁聚集和沉降而大大降低。并且在有氧气的情况下， Fe^{2+} 很容易被氧化成 Fe^{3+} ，从而沉降下来失去催化作用。由于绝大多数废水的pH都是大于6的，需要预先调节废水的酸性，添加酸性试剂，因而增加了运行成本；



芬顿及类芬顿

- Fenton反应的缺点问题：
- ② **Fe²⁺并未起到严格意义上的催化作用**。它需要铁盐的量是很高的，H₂O₂与铁的摩尔比值通常高达**1:1**或者**2:1**；



芬顿及类芬顿

- Fenton反应的缺点问题：
 - ③ Fenton不能完全矿化有机物。绝大多数情况下，由于容易出现铁聚集和沉降现象，降解的中间产物即可与 Fe^{3+} 形成稳定的络合物，又可与 $\text{OH}\cdot$ 的生成发生竞争，使用Fenton试剂降解有机污染物矿化程度很难超过60%；



芬顿及类芬顿

- Fenton反应的缺点问题：
 - ④ $\text{OH}\cdot$ 可以被天然水体中存在的碳酸根、磷酸根等无机离子淬灭而失活。有报道水体中的碳酸根就可以做为羟基自由基的淬灭剂，从而导致Fenton试剂处理效果的下降。



芬顿及类芬顿

- **UV/Fenton法**
- 针对传统Fenton法的上述问题，人们对其提出了很多改进措施；
- 1991年Zepp等人研究了光照下的Fenton反应，结果惊奇的发现Fenton体系中正辛醇、2-甲基-2-丙醇、硝基苯的降解速度在光照条件下大大加快，从此人们开始研究把紫外光引入Fenton系统。



芬顿及类芬顿

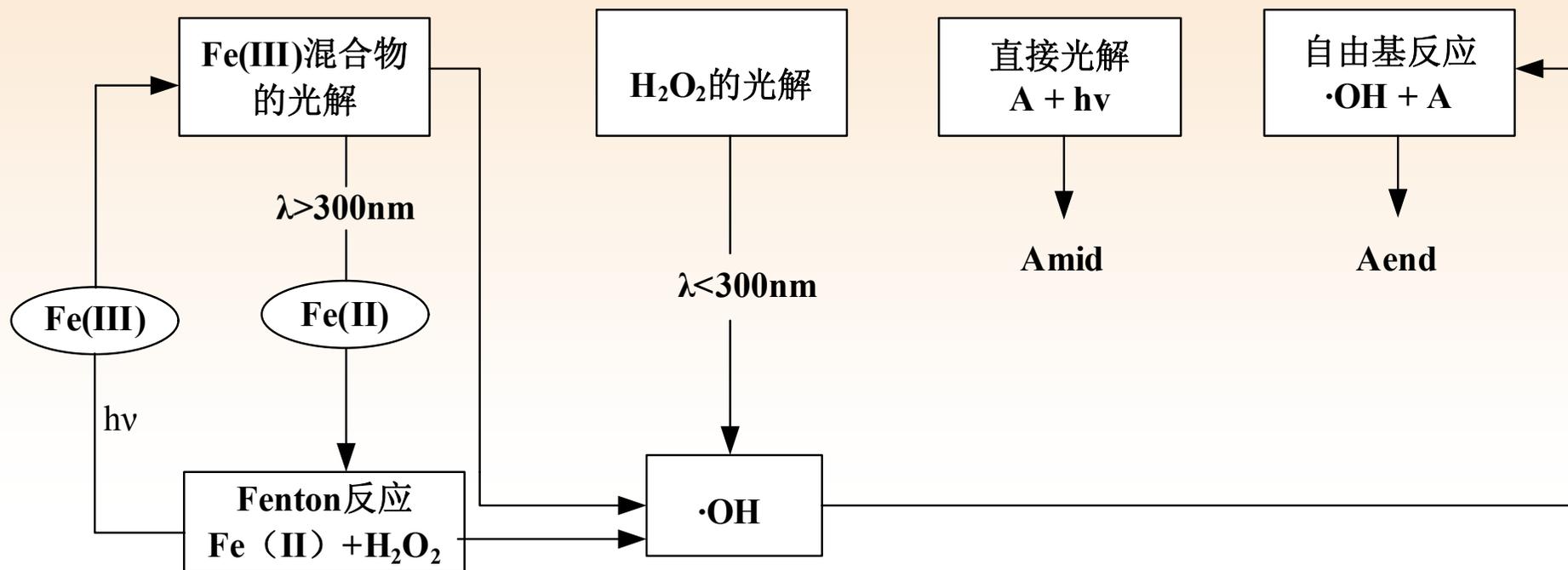


图20 UV/Fenton反应体系



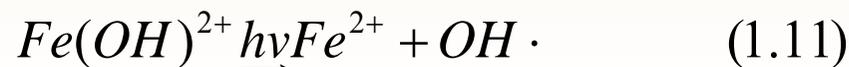
芬顿及类芬顿

- UV/Fenton法
- UV/Fenton法的优点在于降低了用量，提高了 H_2O_2 的利用率。这是由于 Fe^{3+} 和紫外光对 H_2O_2 的催化分解存在协同效应；
- 但在无光照的暗反应条件下， Fe^{3+} 催化 H_2O_2 系统对有机物的降解速率远远低于传统的Fenton试剂。



芬顿及类芬顿

- UV/Fenton法
- Fe^{3+} 在水溶液中的存在形式主要与介质酸碱度有关。在pH值等于3左右， Fe^{3+} 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的形式存在。羟基化的铁离子呈现黄色并在紫外光区呈现配体—中心铁原子之间的电荷转移的吸收谱带(拖尾接近可见光区)， Fe^{3+} 的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 吸收紫外光生成 $\text{OH}\cdot$ 和亚铁离子的反应方程式如下：



- 光还原产生的 Fe^{2+} 又与 H_2O_2 反应，使 $\text{OH}\cdot$ 产率增加，形成 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环，从而加速有机物的分解速率。



芬顿及类芬顿

- UV/Fenton技术对制浆废水的处理

反应体系	A_{290} 变化率	COD_{Cr} 去除率
Fenton反应	92.4	87.5
光Fenton反应 氙灯光助	96.9	91.3
光Fenton反应 荧灯光助	99.0	94.7

图21 Fenton和光Fenton反应对制浆废水 A_{290} 和 COD_{Cr} 的影响

- 过氧化氢用量高，用于实际造纸厂成本过大，需要进一步研究低成本、处理效果好的方法。实验最佳PH值是强酸环境下，但造纸废水出水是弱碱性，需调整PH值才能达到理论效果。



光催化氧化法

- 非均相光催化氧化技术—— TiO_2 光催化氧化
- 1972年Fujishima和Honda报道了在 TiO_2 单晶电极上光辐射可持续发生水的氧化还原反应，产生 H_2 ，从而开辟了半导体光催化这一新的领域
- 1976年，Carey等人将 TiO_2 用于催化光解多氯联苯(PCBs)，这是首次将 TiO_2 用于环境净化领域。
- 1977年Frank和Bard将半导体材料 TiO_2 用于还原含氰废水，取得了突破性的进展。



光催化氧化法

- (2)光催化氧化法
- 从七十年代到现在，全世界范围内掀起有关半导体光催化剂如何利用太阳光分解水制氢气和降解有机污染物，以及将太阳能转化为电能的研究热潮。半导体光催化剂有很多种，包括 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 WO_3 等。其中 TiO_2 因其光稳定性和高效性倍受人们青睐，在诸如水和空气纯化、细菌和病毒的破坏、癌细胞的杀伤、异味的控制、光解水制氢、有机合成、金属回收、固氮及石油泄漏清除等方面得到了广泛的应用。



光催化氧化法

- (2)光催化氧化法
- TiO_2 具有以下优点：
 - ①对紫外光的吸收率高，小于**387nm**的紫外光均能激发生成空穴-电子对，可直接利用太阳光、荧光灯中含有的紫外光；
 - ②具有良好的抗腐蚀性和化学稳定性；
 - ③禁带宽度大，氧化还原能力强，有较高的光催化活性；
 - ④ TiO_2 对很多污染物有较强的吸附能力；
 - ⑤ TiO_2 价廉无毒，成本低。
- TiO_2 成为目前使用最为广泛的光催化剂。



光催化氧化法

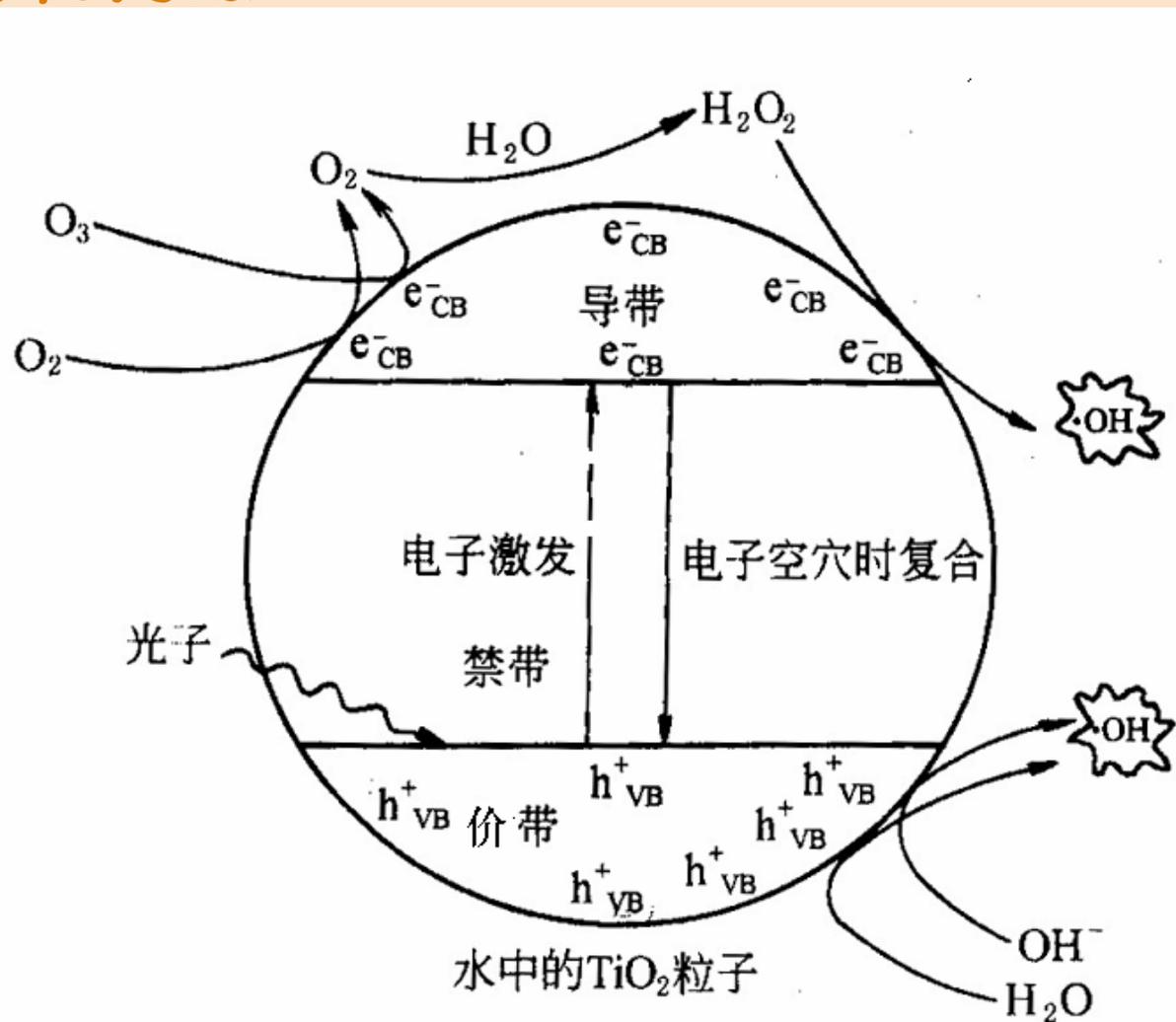
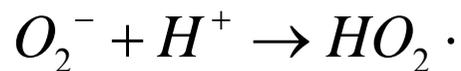
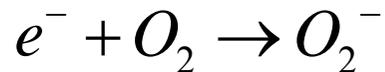
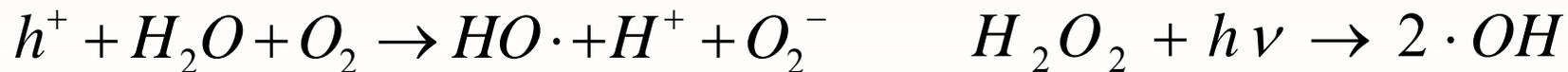
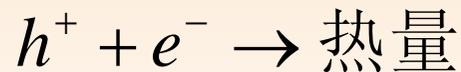
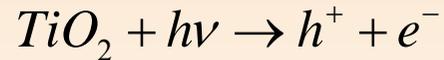


图22 TiO_2 光催化氧化原理



光催化氧化法

- 图中所反映的机理涉及的基本的反应式表达如下：





光催化反应器

- 悬浮式光催化反应器

将粉体光催化剂直接加入待处理的废水中，通过搅拌，使之分散均匀，其催化剂表面积与反应器有效体积比很高，同时反应液和催化剂之间几乎不存在传质的限制，光催化降解效率高

- 负载式光催化反应器（镀膜式和填充床式）

将光催化剂负载于反应器上，即通过物理和化学方法将催化剂粉末固定在较大连续表面积的载体上，反应液在表面连续流过。



光催化反应器

- 悬浮式

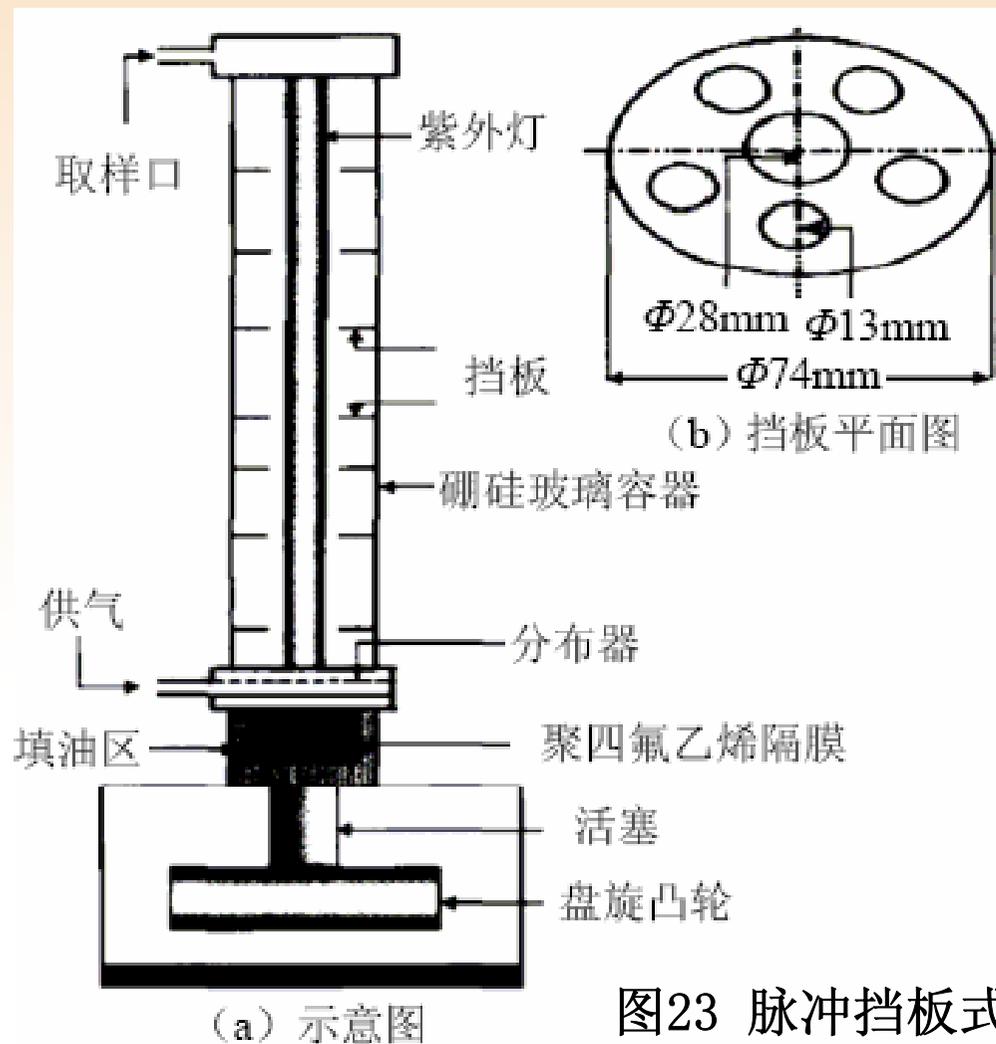


图23 脉冲挡板式光催化反应器



光催化反应器

- 悬浮式

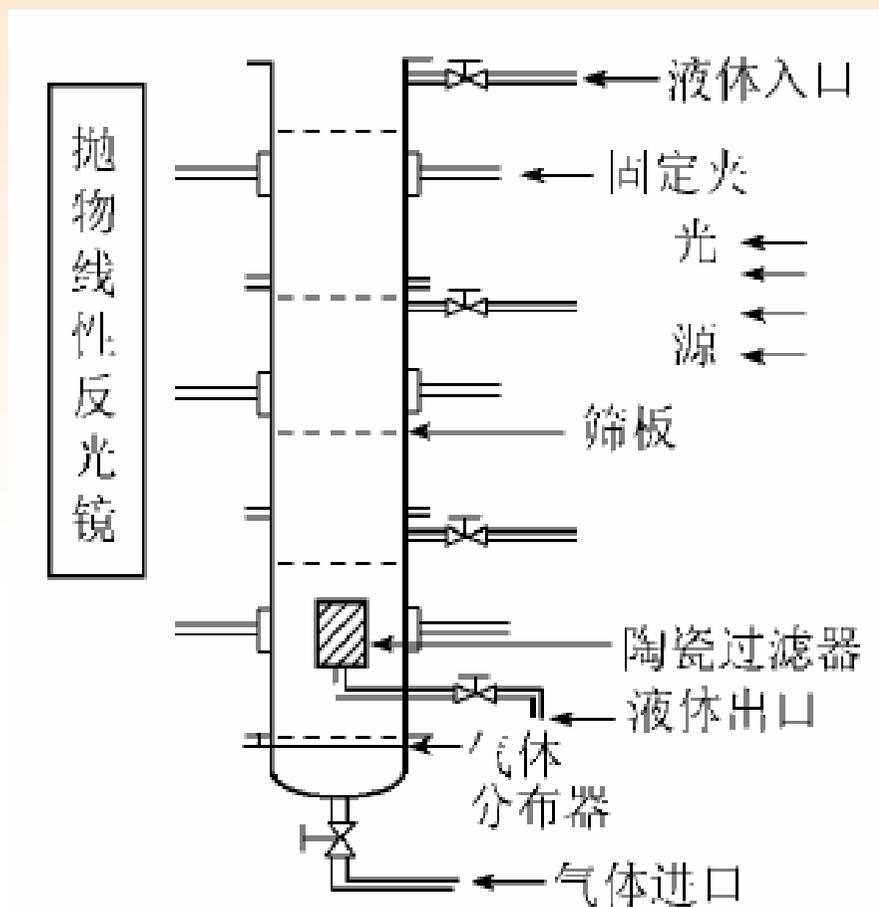


图24 鼓泡床式光催化反应器



湿式催化氧化法

- 50年代发展起来的一种适用于处理高浓度、有毒、有害、生物难降解废水的高级氧化技术。
- 最初由Zimmermann提出，于1958年首先运用在造纸黑液的处理上，是在**高温(150~350 °C)**和**高压(0.5~20MPa)**下，以**空气或者纯氧气为氧化剂**，将有机污染物氧化分解为二氧化碳和水等无机物或小分子有机物的化学过程。



湿式催化氧化法

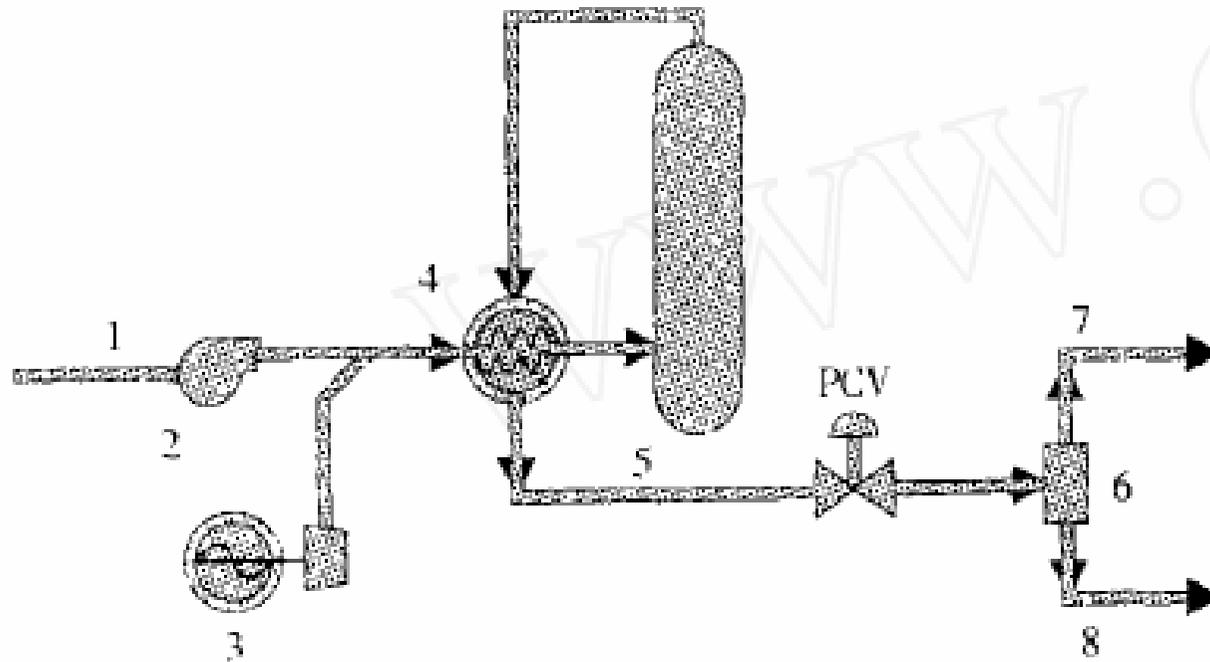


图25 典型的湿式氧化工艺流程

1. 待处理废水
2. 增压泵
3. 空压机
4. 热交换器
5. 湿式氧化反应器
6. 气液分离器
7. 反应后气体
8. 出水



湿式催化氧化法

- **保证湿式氧化过程的必要条件**
——高温、高压及液相条件
- **湿式氧化反应过程分为两个阶段：**前段受氧的传质控制，后段受反应动力学控制。
- **温度**是WAO过程过程的关键影响因素，温度越高，化学反应速率越快；温度升高可以增加氧气的传质速度，减小液体的粘度。



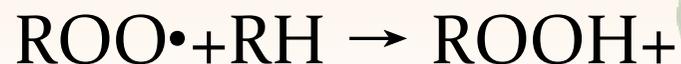
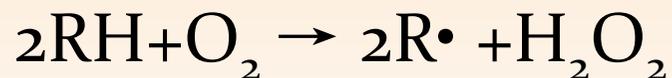
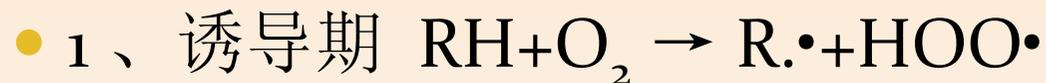
湿式催化氧化法

- **压力**的主要作用是保证氧的分压维持在一定范围内，确保液相中有较高的溶解氧浓度。
- **液相**（水）保证有机物和氧良好的混溶（均相体系的反应，不受相间传质影响）。



湿式催化氧化法

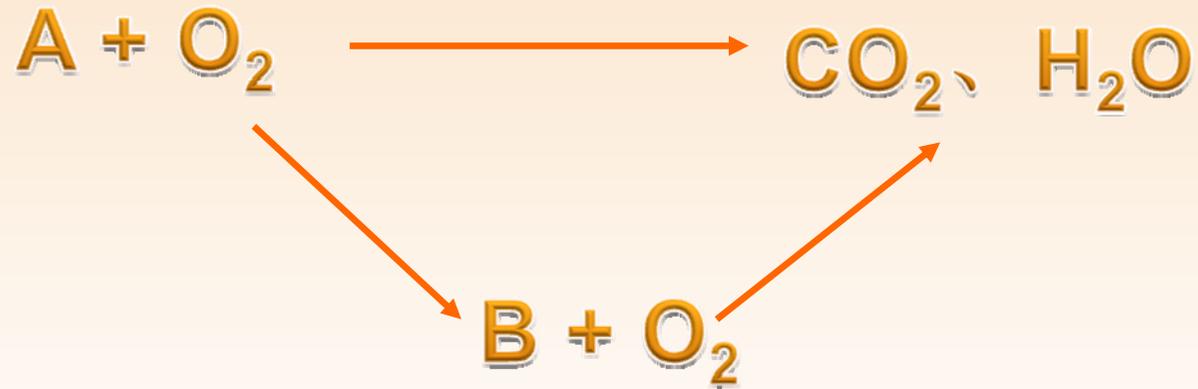
- 反应机理：这是一个自由基反应过程



湿式氧化法的关键在于产生足够的自由基



湿式催化氧化法



反应过程示意图

大分子有机物和不稳定的中间化合物**A**被氧化降解，生成稳定的中间产物**B**，然后再被氧化为最终产物如**CO₂**。



湿式催化氧化法特点（与常规处理方法相比）

- **（1）应用范围广**——几乎可以无选择地有效氧化各类高浓度有机废水，特别是毒性大、常规方法难降解的废水；
- **（2）处理效率高**——在合适的温度和压力条件下，WAO的COD处理效率可达到90%以上；
- **（3）氧化速度快**——大部分的反应停留时间在30~60 min以内（停留时间短）。处理装置小，占地少，结构紧凑，易于管理。



湿式催化氧化法特点（与常规处理方法相比）

- **（4）二次污染较少**——C被转化为 CO_2 ，N被转化为 NH_3 、 NO_3^- 、 N_2 ，卤化物和硫化物被氧化为相应的无机卤化物和硫化物，在反应过程中没有 NO_x 、 SO_2 、 HCl 、 CO 等有害的物质产生。
- **（5）能耗少，可以回收能量和有用物料**——系统的反应热可以用来加热进料，系统中排出的热量可以用来产生蒸汽或加热水，反应放出的气体可以用来产生机械能或电能等。



湿式氧化工艺和设备

1.Zimpro工艺（应用最广泛的WAO流程）

20世纪30年代提出，40年代开始实验室研究，1950年首次正式工业化

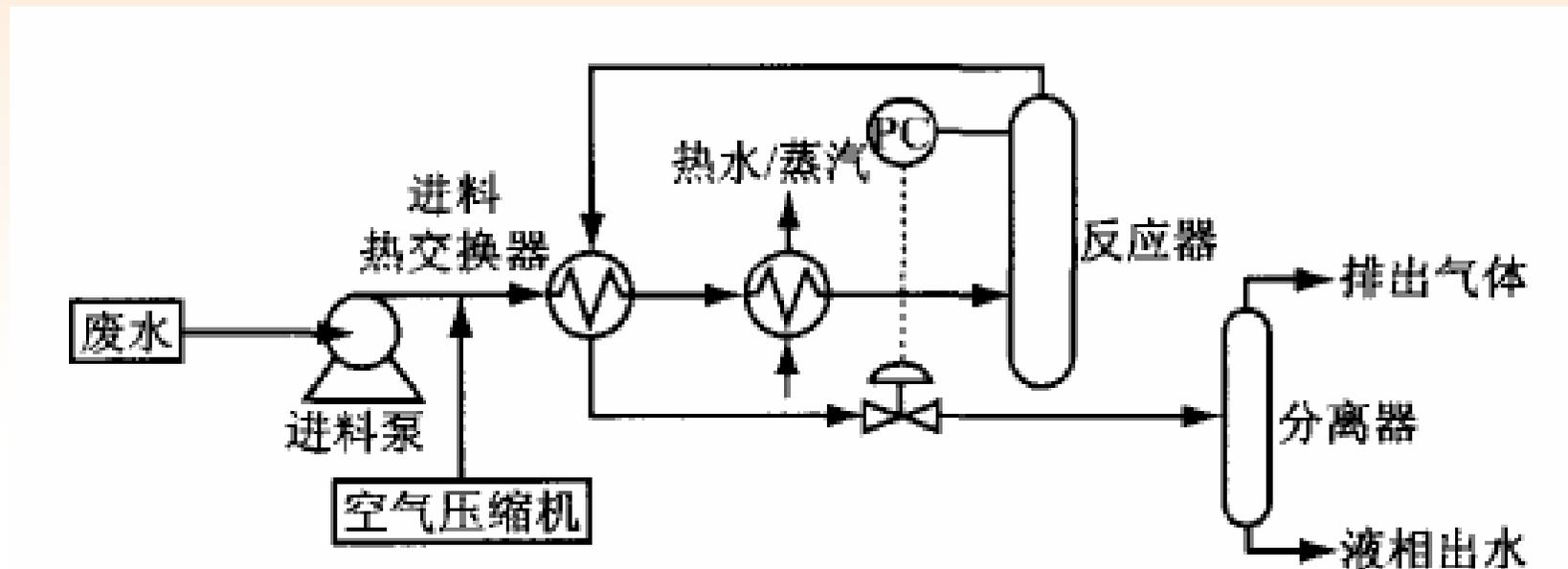


图26 Zimpro 工艺流程图



湿式氧化工艺和设备

2. Wetox工艺（4~6个连续搅拌小室组成的阶梯水平式反应器）

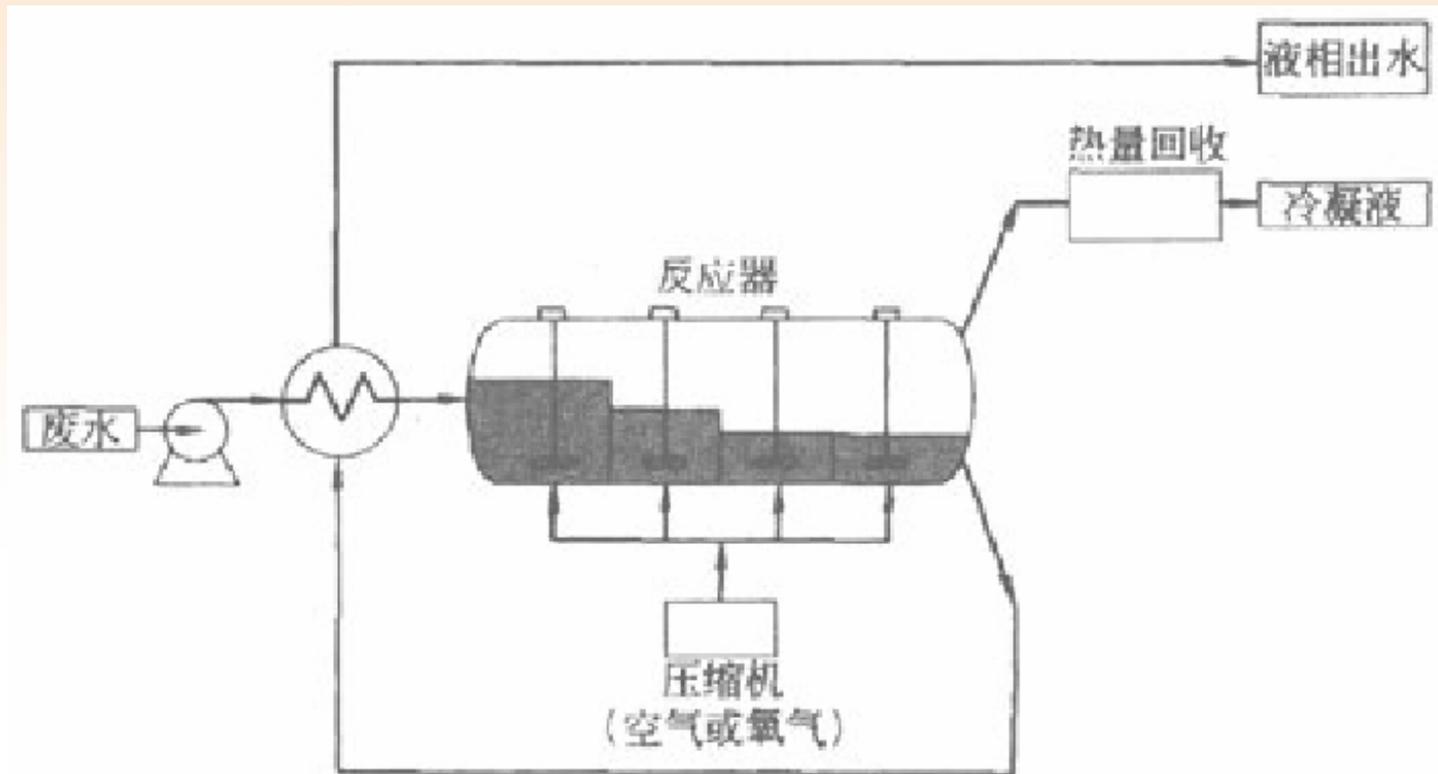


图27 湿式氧化的 Wetox 工艺



- **应用：**Wetox工艺适用于有机物的完全氧化降解或作为生物处理的预处理过程，广泛应用于处理炼油、石油化工废液，如含氰废液、酸性污水，氯化含油污泥，含氨、氯废液等，也可用于电镀、造纸、钢铁、汽车工业等的废液处理。
- **缺点：**使用机械搅拌的能量消耗、转动轴的高压密封问题、维修问题；反应器水平放置占地较大



湿式氧化工艺和设备

3. Vertech工艺（深井反应器）

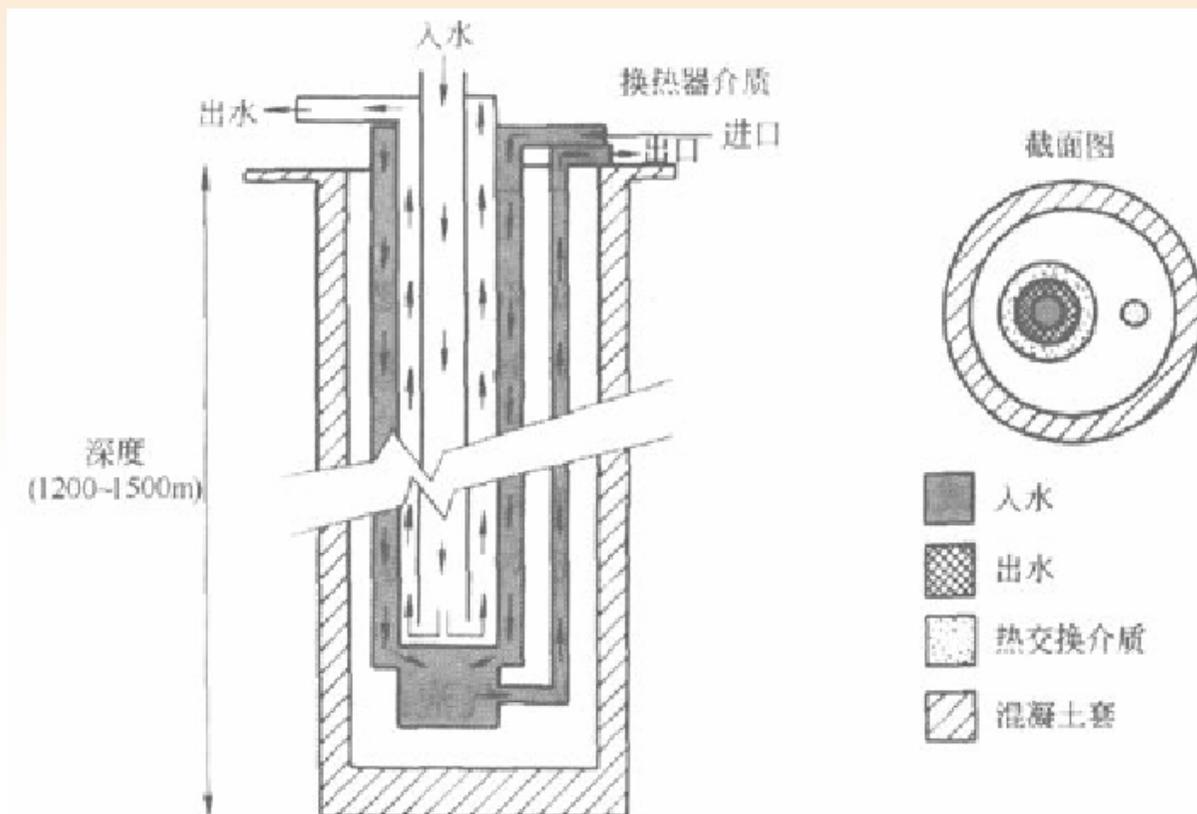


图28 湿式氧化的 Vertech 工艺



- **组成:** 由一个垂直在地面下1200~1500m的反应器及两个管道组成, 内管为入水管, 外管为出水管。
- **操作条件:** 井的深度在1200~1500m之间, 反应器底部的压力在8.5~11MPa, 反应器内的温度可达550K, 停留时间约为1h。
- **优点:** 高压可以部分由重力转化, 减少了物料进入高压反应器所需要的能量。
- **缺点:** 深井的腐蚀和热交换; 反应器长, 停留时间长。



湿式氧化工艺和设备

4. Kenox工艺（带有混合和超声波装置的连续循环反应器）

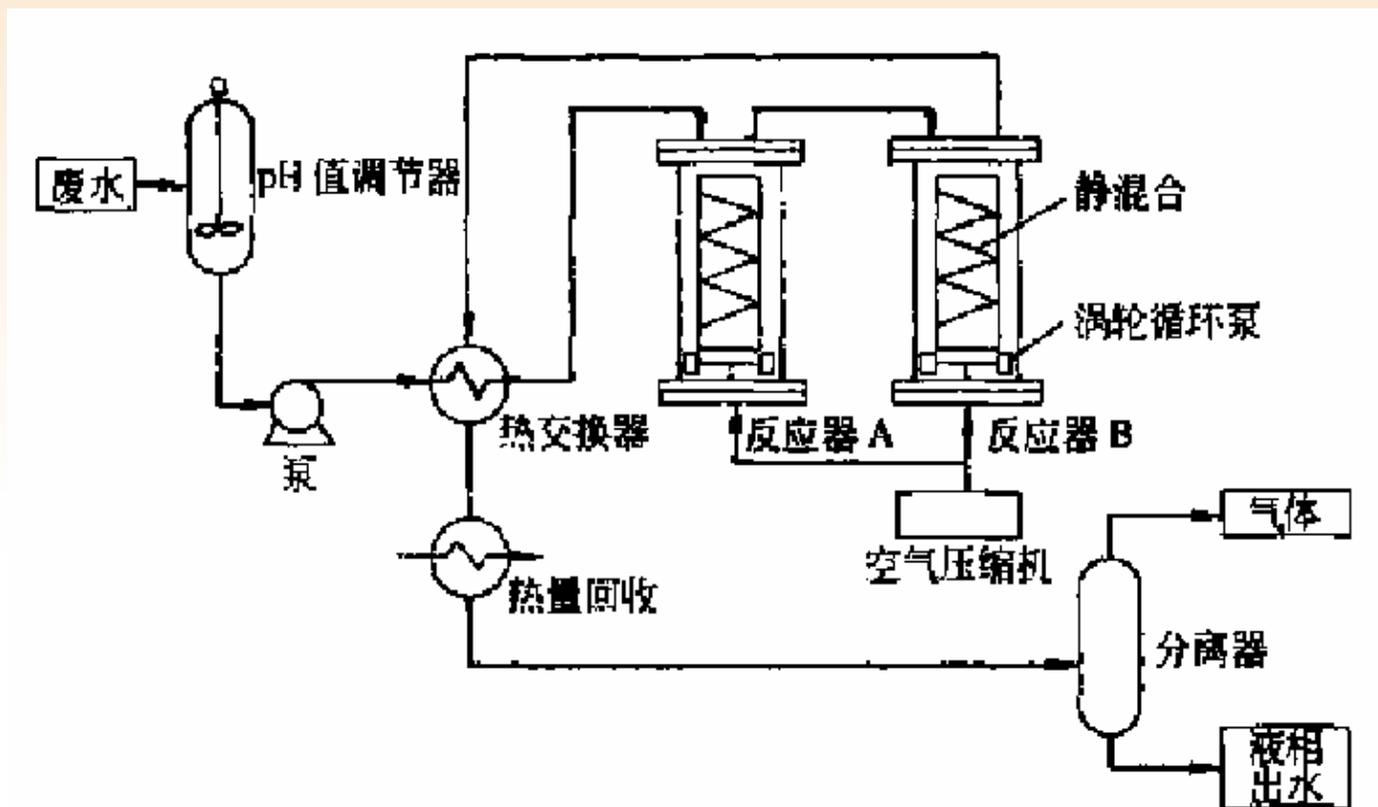


图29 湿式氧化的 Kenox 工艺



- **原理:** 废水和空气进入反应器后, 先在内筒体内流动, 之后从内、外筒体间流出反应系统。内筒体内的混合装置便于废水和空气的接触。超声探测装置安装在反应器的上部, 利用超声辐射的空化效应在一定范围内瞬间产生高温和高压, 加速反应进行
- **操作条件:** T在473~513K之间, P在4.1~4.7MPa之间, t为40min。高压可以部分由重力转化, 减少了物料进入高压反应器所需要的能量。
- **缺点:** 使用机械搅拌能耗过高、高压密封易出现问题、设备维护较难。



湿式氧化工艺和设备

5. Oxyjet工艺

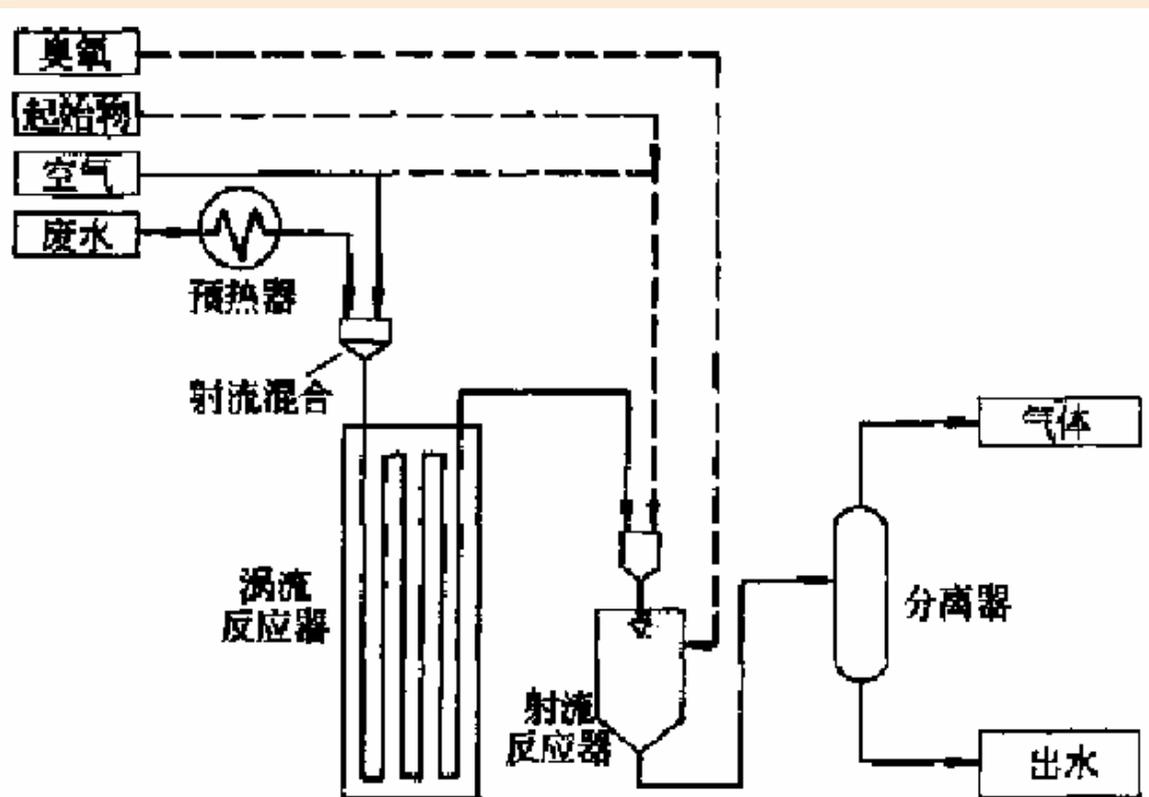


图30 湿式氧化的 Oxyjet 工艺



- **组成:** 系统主要由喷射流混合器和反应器组成。
- **优点:** 经射流装置作用, 使液体形成细小的液滴, 实际上产生大量气液雾混合物, 大大强化了传质面积, 反应停留时间大大被缩短。
- **例:** 氧化苯酚的工作T为413~453K, 停留时间为2.5s, 苯酚的降解率为20%~50%。



湿式催化氧化法

- 传统湿式氧化需要**较高的温度和压力**，**相对较长的停留时间**，**反应条件较为苛刻**。传统基础上的改进：
 - ①催化湿式空气氧化法(CWAO)是在传统的湿式空气氧化处理工艺中加入适宜的催化剂以降低反应的温度和压力，降低反应活化能，从而使得氧化反应在更温和的条件下进行，提高氧化分解能力，缩短反应时间，减少设备腐蚀，降低运行成本；



湿式催化氧化法

- ②超临界水氧化(SCWO)技术是使反应液温度升高至临界温度以上，利用超临界水($T_c > 374^\circ\text{C}$ ， $P_c > 22.1\text{ MPa}$)作为氧化有机物的介质，使气体、有机物完全溶于废水中，气液相界面消失，形成均相氧化体系，它的粘度低、扩散性高、流体传输得到改善，大大提高了反应速率。由于反应的温度高、速率快，几乎所有的有机物都能在很短的时间内完全分解和矿化；



湿式催化氧化法

- ③湿式过氧化物氧化(WPO)技术，是在反应体系中添加氧化剂，如过氧化氢、臭氧等，而使有机污染物加速分解和矿化。
- 目前，湿式氧化的研究热点主要集中在CWAO，其关键在于催化剂的研制和开发。



臭氧氧化法

- O_3 氧化法处理水中有机物是**有选择性的**，它取决于水中的组分，通常对不饱和脂肪烃和芳香烃类化合物较有效，由于这类物质具有偶极性结构， O_3 通过**1,3** 偶极环上的加成作用，反应生成臭氧化物。在水中臭氧化物分解为两性离子和羧基化合物，不稳定的两性离子进一步分解产生羧基和 H_2O_2 。除了加成反应外， O_3 还可以进攻具有最低能的键，使其断裂。



电化学氧化法

- 以**19**世纪电解氰化物为标志，大规模的研究始于**20**世纪**70**年代。
- 电化学氧化法能在常温常压下，通过有催化活性的电极反应直接或间接产生活性物种，从而使难降解有机污染物更易于生物降解或者将有机分子彻底氧化成**CO₂**、**H₂O**以及其他无机产物。
- 电化学氧化法氧化能力强、工艺简单、不产生二次污染，是一种应用前景比较广阔的废水处理技术。



电化学氧化法

- 根据电极参与反应的机制不同，电化学氧化法可分为直接氧化法和间接氧化法。

直接氧化法

- 通过电极与有机物之间的异相反应来实现有机污染物的电化学氧化

间接氧化法

- 通过电极上产生强氧化性物质，如羟基自由基，在体相中对有机物进行均相氧化来实现



各类高级氧化技术优缺点比较

高级氧化技术	优点	缺点	改进方法
芬顿法和类芬顿法	反应条件温和、无二次污染、设备简单、使用范围比较广	氧化能力相对较弱，出水中含有大量铁离子	铁离子的测定化技术，与其他工艺联用
光催化氧化法	反应条件温和、氧化能力强、无二次污染、易操作、适用范围广	光源利用率低、降解不够彻底、易产生多种有机中间体	提高光源利用率，研发新型光催化材料
湿式催化氧化法	适用范围广、污染分解彻底、停留时间短、二次污染少	反应温度高、反应压力大、设备材料要求高	研究高效、稳定的催化剂，研制高效反应器
电化学氧化法	氧化能力强、工艺简单、不产生二次污染	能耗高、电流效率低、运行费用大、低浓度时的传质问题、电极易失活	研制综合性能良好的电极材料
臭氧氧化法	降解能力强、效率高、不产生二次污染、操作简单	设备较复杂、投资大和电耗高、溶解度较低	研发新型高浓度臭氧发生器



络合的亚铁离子活化PS高级氧化技术

- 过硫酸钠高级氧化法是采用过硫酸钠在热、过渡金属离子的活化作用下产生氧化能力极强(其氧化还原电位**2.6V**)的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，再通过 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与有机化合物间的加成取代、电子转移、断键、开环等作用，使废水中难降解的大分子有机物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质，甚至直接分解成为 CO_2 和 H_2O ，达到无害化的目的深度处理技术。



理论创新点

● 络合的亚铁离子活化PS高级氧化技

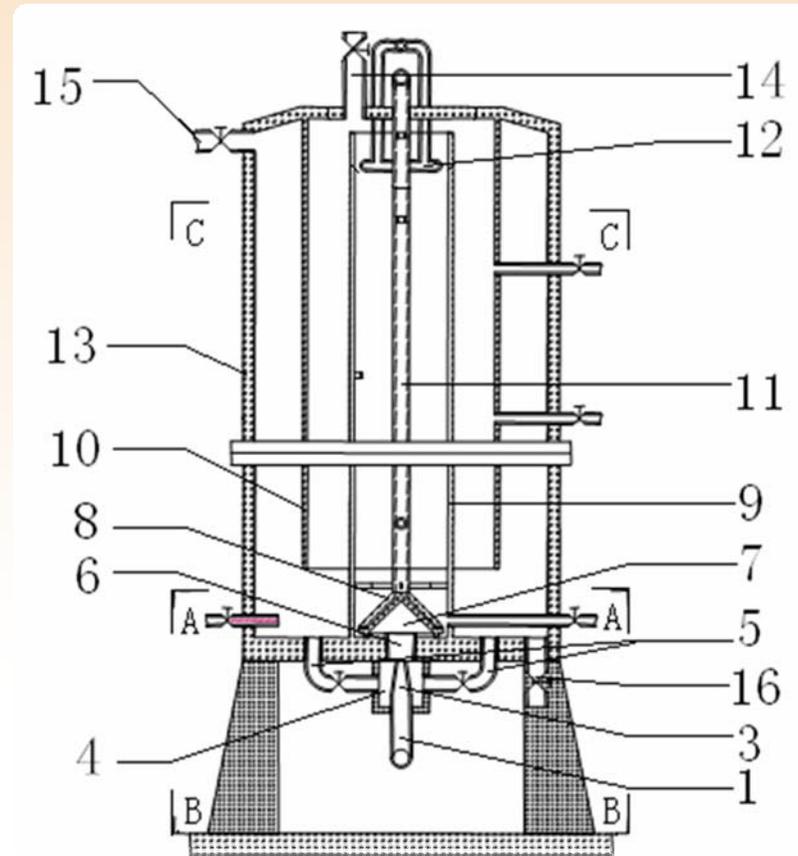
术首次将亚铁活化与络合剂络合同时应用到过硫酸钠这种高级氧化法中，同时实现了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的持续产生及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^{\cdot} 的协同氧化效应，实现了氧化效率的最大化。

- 过硫酸盐和过氧化氢混合使用效果优于单独使用过硫酸盐。 OH^- 和 SO_4^{2-} 相互激发，形成了氧化性更强的系统，一方面可提高处理效率，另一方面也使难降解有机物生成易降解有机物。过硫酸盐可被活化，原因是分解过程中 H_2O_2 分解释放的热量使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 均裂，属于热活化的一部分。
- 两种氧化剂在降解有机污染物的过程中相互促进，起到了协同作用。



双向流内循环式PS高级氧化反应器

序号	结构名称
1	进液管
5	内循环管
7	布液器
8	布药器
9	紊流反应区
10	过渡流反应区
11	中心加药管
12	二次加药装置
13	层流出水区
14	排气管
15	出水管





反应设备创新点

- 双向流内循环式PS高级氧化反应器
- (1) 双向折流式反应器区域结构的改进
- 双向折流式结构在反应区内不同区域形成不同的水力流态，以适应PS高级氧化反应不同阶段的要求。反应空间分割为三部分。第一部分为上向流式剧烈紊流区，可满足污水及药剂在这一区域实现均匀混合并充分反应的要求。第二部分为下向流式过渡流态反应区继续二次氧化还原反应，实现未反应PS药剂和污染物的回流。第三部分为层流出水区，污染物得到充分降解，提高出水水质。



反应设备创新点

- 双向流内循环式新型高级氧化反应器
- (2) 增加了无动力的回流系统
- 内循环回流系统使污水在内循环管中得以实现自吸回流，形成反应器内循环。回流使得未充分反应的污染物和药剂再次进入反应器重复处理，强化污染物降解效果。并通过回流将未反应完的PS药剂再次回流到催化区域，促进PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基，提高了PS药剂的使用效率，节约了药剂消耗，降低成本。



反应设备创新点

- 双向流内循环式新型高级氧化反应器
- (3) 布水结构及加药方式的改进
- PS药剂的投加结构采用静态螺旋片式混合器在管道内混合PS溶液与污水，具有压降、能耗低和混合效率高的特点。
- Fe^{2+} 催化剂投加布药结构采用伞状锥形布药器使得（络合） Fe^{2+} 溶液迅速扩散开来形成液膜与来自布水器的液膜相重合实现污水、氧化剂与催化剂的充分搅拌、迅速扩散和均匀混合，提高药剂使用效率和氧化效率。
- 新增加了催化剂二次投加结构，实现 Fe^{2+} 少量多次的投加，有效避免了反应区域内过量亚铁与污染物竞争自由基而导致的反应效率降低的问题。



与Fenton氧化法的对比

- 1.运输与储存

过硫酸钠：过硫酸钠呈固体状态，便于运输和储藏，室温下能够稳定存在

芬顿：双氧水呈液态，不利于运输与储藏，需要避光保存

- 2.酸处置费用

过硫酸钠氧化法：过硫酸钠氧化法不需要酸处置的费用

芬顿氧化法：而芬顿氧化法的最佳pH值在3左右，需要向氧化体系中投加大量的酸，投加酸的成本较高



与Fenton氧化法的对比

- 3.氧化剂及亚铁费用

过硫酸钠氧化法：每吨废水的处置费用为3.5元

芬顿氧化法：每吨废水的处置费用为5元

- 4.氧化性

过硫酸钠的氧化还原电势为2.01V，而双氧水为 1.76V，说明过硫酸钠的氧化性强于双氧水。



与Fenton氧化法的对比

5.对造纸制浆废水深度处理效果的对比

工艺	COD (mg/L)		去除率	BOD(mg/L)		去除率
Fenton氧化	进水	278.7	53%	进水	50	46%
	出水	131.0		出水	27	
过硫酸钠氧化	进水	278.7	76%	进水	50	56%
	出水	66.9		出水	22	



谢谢各位!

