

高级氧化法处理有机污染物的关键技术

焦晗 李梅* 纪雨东

山东建筑大学市政与环境工程学院, 中国·山东 济南 250101

摘要: 在水处理领域, 对污染物的净化标准日益提升, 这使得高级氧化工艺的应用逐渐成为主流。其核心在于利用羟基自由基等活性物种, 实现有机和无机污染物的有效消除。除羟基自由基外, 反应过程中还会产生如 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{ClO}_3\cdot$ 等其他自由基。论文全面概述了高级氧化工艺的几大类, 并通过化学原理深入剖析了紫外/过氧化氢、芬顿及光芬顿、臭氧氧化、光催化氧化和超声波溶解氧化等工艺。这些高级氧化工艺所利用的反应物质及其独特优势得到了详尽阐述, 同时列举了可以被这些工艺有效降解的污染物实例, 为水处理行业提供了宝贵的技术参考。

关键词: 高级氧化技术; 废水; 有机污染物; 化学反应

Key Technologies for Advanced Oxidation Treatment of Organic Pollutants

Han Jiao Mei Li* Yudong Ji

School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan, Shandong, 250101, China

Abstract: In the field of water treatment, the purification standards for pollutants are increasingly improving, which has made the application of advanced oxidation processes gradually mainstream. The core lies in utilizing active species such as hydroxyl radicals to effectively eliminate organic and inorganic pollutants. In addition to hydroxyl radicals, other free radicals such as $\text{HO}_2\cdot$ and $\text{ClO}_3\cdot$ are also generated during the reaction process. The paper comprehensively outlines several categories of advanced oxidation processes and deeply analyzes processes such as ultraviolet/hydrogen peroxide, Fenton and photocatalytic Fenton, ozone oxidation, photocatalytic oxidation, and ultrasonic dissolution oxidation through chemical principles. The reactants and unique advantages utilized by these advanced oxidation processes have been elaborated in detail, and examples of pollutants that can be effectively degraded by these processes have been listed, providing valuable technical references for the water treatment industry.

Keywords: advanced oxidation technology; wastewater; organic pollutants; chemical reaction

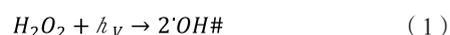
0 前言

在环境保护和可持续发展的背景下, 高级氧化过程 (AOPs) 应运而生, 成为一项引领废水处理领域的革新性技术。AOPs 不仅仅是对传统化学氧化工艺的升级, 更是对环保事业的一大贡献。其核心理念在于借助一系列复杂的化学反应, 尤其是那些能产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的反应, 来实现对有机和无机污染物的有效降解。AOPs 的反应速率和效率很高, 而且不会产生有毒副产物, 契合绿色环保的发展^[1]。具体来说, AOPs 针对那些难以通过常规手段降解的污染物, 利用羟基自由基的强大氧化能力, 将它们转化为无害甚至有益的副产物, 如二氧化碳等。AOPs 主要有紫外/过氧化氢、芬顿和光芬顿、臭氧氧化、光催化以及超声波催化等氧化方式。虽然在工艺上各有差异, 但它们的共同目标都是产生尽可能多的羟基自由基, 以实现污染物的最大化降解。综上所述, AOPs 以其高效、环保的特点。

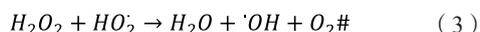
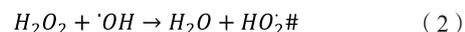
1 紫外/过氧化氢

紫外光与过氧化氢的结合是一种高效的化学组合, 其能够有效地产生具有极高氧化能力的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。

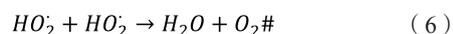
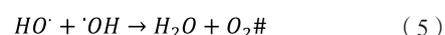
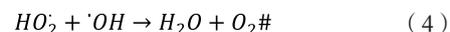
这种自由基的高效生成使得这一组合在众多有机污染物的去除和废水净化任务中表现卓越^[2-4]。研究表明在低 pH 值和低紫外线照射下, 可以使用更经济的化学物质 (如 Cl_2) 替代过氧化氢^[5]。紫外/过氧化氢体系的化学反应如下。



紫外线作用下, 过氧化氢经历 O-O 键裂解分解为 $\cdot\text{OH}$ 。随后, H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 进一步发生反应。



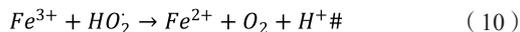
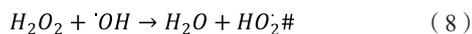
但有时这些自由基会相互反应。



2 芬顿和光芬顿

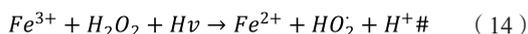
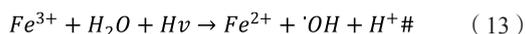
芬顿法 (Fenton), 起源于法国科学家 Fenton H J 于 1894 年的发现, Fe^{2+} 离子与 H_2O_2 在酸性水溶液中显著增强了对酒石酸的氧化作用。这种混合液被称为 Fenton 试剂。Fenton 因其用材经济、安全, 设备维护简便, 反应物可绿色

循环使用，一直备受推崇。Fenton 的简化方程式如下。



上述自由基间的协同反应更容易发生在重分子和大分子中，并且不会降低 AOPs 在废水、垃圾填埋场预处理和饮用水净化中的能力。Fenton 工艺的一大优势，体现在其能将污染物全面分解为无害的化合物，如二氧化碳、水和无机盐等。由于其出色的环保特性、便捷的使用方式以及成本效益，Fenton 工艺在废水处理领域得到了广泛应用。然而，关于 Fenton 体系中主要负责氧化的部分，仍存在争议。

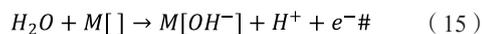
紫外辐射与水体中的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 结合，能有效提升污染物的降解效率。尽管如此，这一光-Fenton 高级氧化工艺仍受 Fe^{3+} 累积的制约，成为其运行的阻碍。然而，得益于紫外线或太阳光的照射，OH 自由基得以大量复制和再生，克服了 Fe^{3+} 的抑制，从而推动反应的持续进行。反应如下：



低 pH (2-3) 的环境会产生更多的可溶性和活性 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，更有利于 Fenton 和光-Fenton。Mahdad 等人利用光芬顿法处理城市生活垃圾渗滤液，显著降低了化学需氧量 (COD)，并提高了生物需氧量与化学需氧量的比值 (BOD/COD)。这一成果在凸显了光芬顿法在去污方面的优越性之中也为我们打开了解决城市垃圾处理问题的新思路。

3 电化学氧化

电化学氧化之初，阳极会诱发羟基自由基的生成。这些自由基进而被电极表面的活性位点 ($M[]$) 吸附，促使接下来的化学反应发生。



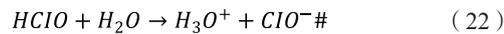
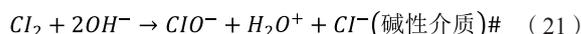
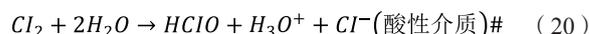
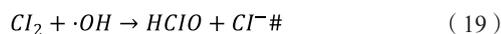
然后，被吸收的羟基自由基对有机物 (R) 产生的氧化作用如下：



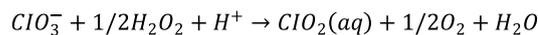
式中 RO 为氧化有机质，可由羟基自由基连续生成。羟基自由基 $\cdot OH$ 、 $O\cdot$ 和 $ClOH\cdot$ 作为高氧化点位氧化剂，与其他常见氧化剂如 Cl_2 、 ClO_2 、 O_2 、 O_3 和 H_2O_2 相比，其存在的寿命相对短暂。但是，降解过程中产生的主氧化剂 (Cl_2 和 O_2) 和次氧化剂 (H_2O_2 、 O_3 和 ClO_2) 留存时间相对较长，并扩散到远离电极的区域，持续进行氧化过程，我们称之为间接氧化。反应如下：



次氧化剂可能会发生如下氧化反应：

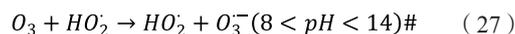
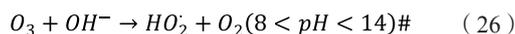
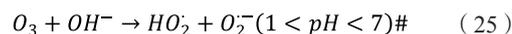
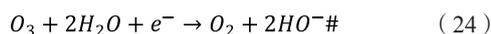
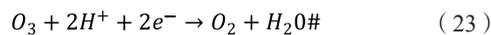


间接电化学氧化会受二次氧化剂在溶质环境中的循环速率、液体的酸碱度和温度范围的影响。然而，这些次氧化剂并不能将所有的污染物转化为水和二氧化碳。在 pH 值低于 6 的酸性溶液中，氧化过程会催生一系列的二次离子和自由基，如氯离子 (ClO^-) 和臭氧离子 (O_3) 等，它们又会反过来扮演氧化剂的角色，继续推动氧化反应的进程。而到了强碱性环境下，则会有更为稳定的自由基形式——氯酸根离子 (ClO_3^-) 的生成，从而引发相应的化学反应：

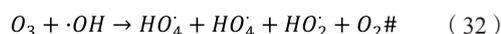
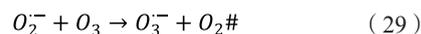


4 臭氧氧化法

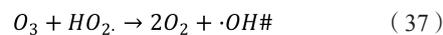
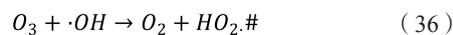
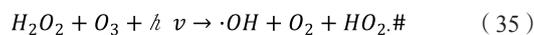
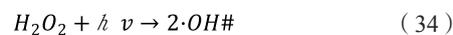
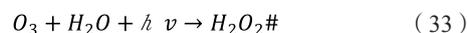
催化臭氧氧化是一种环保的废水处理技术，但 O_3 的高氧化还原电位可能导致不必要的副产物生成。直接反应和间接反应是臭氧催化的两种可能的途径，其中直接反应更为理想。在水中可能发生的两种不同的反应如下：



在碱性条件下， HO_2 是高度不稳定的，会发生如下反应：



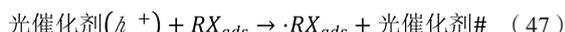
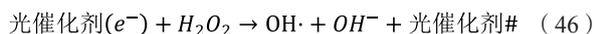
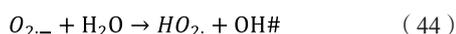
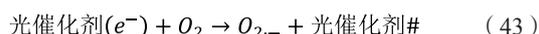
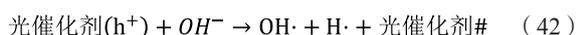
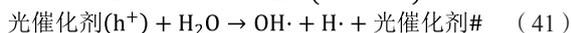
这种最主要的问题是控制臭氧工艺产生的副产物，如溴酸盐和 n-亚硝基二甲胺这两种致癌物。臭氧基础的处理工艺分为三大类，在这些工艺中，臭氧 / 过氧化氢的选择更为广泛，因为 H_2O_2 的解离可以产生羟基自由基，提高了氧化能力。臭氧 / 紫外线通过紫外线辐射将 O_3 光解成 H_2O_2 ，而臭氧 / 过氧化氢 / 紫外线系统则通过加入紫外线降低了臭氧的消耗量，从而降低了处理成本，提高了氧化分解有机化合物的效率。换句话说，在紫外线照射的过程中使 O_3 和 H_2O_2 氧化剂形成协同效应，提高处理效果。如下所示：



UV/H₂O₂ 工艺被证实可以有效去除 Pb-EDTA、罗丹明 B、褪黑素、安替比林、二苯甲酮-3、氧氟沙星、啉虫啉等多种污染物。与此同时,UV/O₃ 方法能够有效分解环丙沙星、利谷隆等农药、17-雌二醇等有机物。虽然 O₃/UV 生成的 OH· 化学计量效率高于 H₂O₂/UV 或 H₂O₂/O₃, 由于 O₃ 在水中的溶解度较低,其能量效率却相对较低。UV/H₂O₂/O₃ 工艺在降解邻甲苯胺、糠醛、偶氮染料 AR88 等污染物方面表现出色。与 UV/H₂O₂ 和 UV/O₃ 相比,UV/H₂O₂/O₃ 工艺有着更佳的有机物去除效果,因为它能够产生更多的自由基并消耗更少的材料和能源。综上所述,UV/H₂O₂ 工艺、UV/O₃ 方法和 UV/H₂O₂/O₃ 工艺在处理不同类型污染物方面各具优势,但 UV/H₂O₂/O₃ 工艺在综合性能上表现最为出色。

5 光催化法

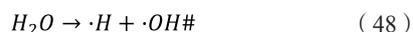
光催化这种性质可以通过激发半导体材料如 ZnO、TiO₂、WO₃、SnO₂ 等来改变反应物的物理状态。能带理论可以解释光催化的发生路径。当半导体材料暴露在光或紫外线下时,所吸收的光子能量会激发价带中的电子形成电子空穴,并激发传导带中的电子,同时在价带中形成间隙。



催化剂形成带正电的空穴 h⁺ 后成为一种具有强烈反应性的物质,这种带正电的空穴能够高效地分解污染物。在这个过程中,催化剂会产生一系列电子和自由基,如 O₂·⁻、HO₂· 和 ·OH, 这些物质能够帮助将有机物转化为低风险或安全的物质实现对污染物的有效去除。

6 超声氧化法

声溶解是一种分子在超声波作用下降解的方式,液体空化后气泡形成、生长和破裂的过程被称为声溶解。气泡的崩溃速度极快,在几纳秒内就可达到高温高压,分别高达 5000K 和 500atm。这种极端条件下,气泡中的水分子以气体的形式热分解为羟基自由基。声溶解过程中,分子会经历高热高压的环境,引发水分子的热分解反应。反应式如下:



超声波氧化法利用 ·OH 加速水中污染物降解,效果显著且快速。与其他方法相比,它可根据污染物性质调整参数,具有更高的适用性。但是该技术的经济成本较高,仍需进一步优化。

7 结论

在全球范围内,先进氧化工艺(AOPs)已被广泛应用于废水处理、制药工业、纺织业以及循环经济领域。这些研究中所涉及的不同过程和应用分类,可以单独评估每种 AOP 的效果,也可以结合起来综合评估。单个 AOP 可以高效地净化和处理废物和废水,但实际上,许多情况下已经采用了多重 AOP 的组合,取得了显著的效果。本综述对每种 AOP 在废水处理领域的潜在应用前景进行了评估,指出了各种 AOP 的缺点和局限性,AOPs 的综合效率是解决全球水污染和顽固污染物问题的关键。通过 AOPs 的综合应用,将实现更清洁、更健康的环境,为人们的生活质量提供更多保障。

参考文献:

[1] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review[J]. Water Research,2018(139):118-31.

[2] BOBU M, YEDILER A, SIMINICEANU I, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A,2013,48(3):251-62.

[3] JAMIL T S, ROLAND H, MICHAEL H, et al. Homogeneous photocatalytic processes for degradation of some endocrine disturbing chemicals under UV irradiation[J]. Journal of Water Process Engineering,2017(18):159-68.

[4] VERMA S, SILLANPää M. Degradation of anatoxin-a by UV-C LED and UV-C LED/H2O2 advanced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal,2015(274):274-81.

[5] ROSENFELDT E, BOAL A K, SPRINGER J, et al. Comparison of UV-mediated Advanced Oxidation[J].2013,105(7):29-33.

作者简介: 焦晗(1997-),女,中国山东高密人,在读硕士,从事水处理技术研究。

通讯作者: 李梅(1968-),女,中国山西沁水人,博士,教授,从事水处理理论与技术研究。