

微波强化氧化处理难降解有机废水研究进展

林亲铁, 刘国光, 刘千钧

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

[摘要] 简述了微波催化反应机理, 分析了微波强化氧化处理难降解有机废水的研究现状, 探讨了该技术存在的主要问题, 对今后的发展方向进行了展望, 为微波协同氧化处理难降解有机废水的实际应用提供参考。

[关键词] 微波; 氧化; Fenton; 难降解有机废水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)02-0001-04

Research progress in the treatment of refractory organic wastewater using oxidation process reinforced by microwave

Lin Qintie, Liu Guoguang, Liu Qianjun

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The mechanism of microwave induced catalysis process is briefly described, and the present situation of the research progress in oxidation process reinforced by microwave for treating refractory organic wastewater is analyzed. Main problems occurring in the treatment are discussed, the future developing directions of this technology are forecast, and reference on the actual application of microwave cooperated with oxidation process to the treatment of refractory organic water is provided.

Key words: microwave; oxidation; Fenton; refractory organic wastewater

近年来,随着焦化、制药、石化、印染、化工等行业的迅猛发展,含有各种难降解有机物的废水相应增多,对这类有机污染物的控制已成为水污染防治的新课题。微波(MW)因具有快速高效选择性加热、热源与介质不直接接触、易于控制、无废物生成等优点^[1]近年来被用于与氧化法结合,实现污染物的降解和矿化。笔者从MW催化反应机理出发,结合MW强化氧化处理有机废水的研究现状,分析了该技术存在的主要问题,对今后的发展方向进行了展望,为MW协同氧化处理难降解有机废水的实际应用提供参考。

1 MW催化化学反应机理

自1986年R. Gedye等^[2]首次报道了MW可大大加快有机合成反应速率、缩短反应时间后,MW的

研究已逐步发展为引人注目的全新领域——MW促进有机化学(microwave induced organic reaction chemistry)。MW对反应体系的作用非常复杂,其促进有机反应的机理到目前尚未定论,化学界对此主要有2种观点:

(1)加热效应。MW吸收物质(催化剂)吸收MW能后将其变成热能,使某些表面点位快速加热至高温(1400℃),形成“热点”,这些热点的能量比其他部位高得多,当有机物分子被吸附到“热点”附近时被高温直接降解或将大分子有机物转变成小分子有机物^[3-4]。同时,极性介质在MW作用下通过离子迁移和极性分子的旋转使分子运动,被作用物质的分子从相对静态瞬间转变成动态,高速旋转而产生内加热效应^[5]。

(2)非热效应。MW能降低化学反应活化能,改

变反应的动力学,催化反应的进行,产生非热效应^[6-8]。

2 MW 强化氧化处理难降解有机废水研究现状

由于频率范围为 1~100 GHz MW 的光子能量只有 0.4~40 J/mol,很难破坏有机物的化学键^[9],因此

MW 常常与氧化剂结合用于处理印染、制药、化工、农药等难降解废水,以提高有机物的去除率、缩短反应时间。

2.1 MW 协同常规氧化剂处理难降解有机废水

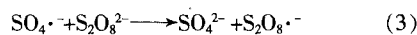
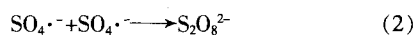
目前与 MW 结合使用处理有机废水的 12 种最常用氧化剂是双氧水(H_2O_2)、过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)和二氧化氯(ClO_2),见表 1。

表 1 MW 和氧化剂结合处理有机废水的运行条件及效果

有机废水	氧化剂种类	反应条件	处理效果(时间/min)	
			降解率/%	矿化率/%
含 100 mg/L 孔雀石绿废水 ^[10]	H_2O_2	H_2O_2 30~300 mmol/L, MW 输出功率 900 W, 温度 100 °C	96(5)	—
含 1 mmol/L 1,5-萘二磺酸(NDS)废水 ^[11]	H_2O_2	$n(H_2O_2)/n(NDS)$ 为 5~30, MW 输出功率 300 W, 温度 80 °C	90(20)	50(30)
含 20~1 000 mg/L 酸性橙 7(AO7)废水 ^[12]	$Na_2S_2O_8$	$n(Na_2S_2O_8)/n(AO7)$ 为 10~50, MW 输出功率 800 W, 温度 20 °C	100(5)	90~95(11)
含 253.8 μ mol/L 全氟辛酸(PFOA)废水 ^[13]	$Na_2S_2O_8$	50 mmol/L $Na_2S_2O_8$, MW 实际功率 70 W, 温度 90 °C	99.3(240)	74.3(240)
含 1×10^{-4} mol/L 乐果废水 ^[14]	$K_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$, 0.05%, pH=6.8, MW 输出功率 750 W, 温度 100 °C	100(4)	—
含 100 mg/L 苯酚废水 ^[15]	ClO_2	$n(\text{苯酚})/n(ClO_2)$ 为 0.734/1, pH=5, MW 实际功率 50 W, 温度 51 °C	83.1(6)	—

MW 主要通过刺激氧化剂产生自由基、加速污染物分子极化来实现与氧化剂的协同^[14]。MW 引起偶极子迅速运动,但由于极性分子在介质中热运动和相邻分子之间的作用,使得偶极子随着 MW 场方向做规则运动受到阻碍,产生类似摩擦的作用,使分子获得能量,以热的形式表现出来,并使体系局部温度提高,促使 H_2O_2 分解产生 $\cdot OH$ ^[16],从而与废水中目标有机物发生反应。研究发现, MW 与 H_2O_2 协同过程中 H_2O_2 有一个最佳浓度范围,当超出最佳浓度范围后, H_2O_2 对 $\cdot OH$ 产生清除效应,从而使目标污染物降解率下降^[11]。

过硫酸盐能吸收 MW 并产生活性自由基和热点,在该体系中,温度起着决定性作用,因为在较高温度条件下,自由基本身也能通过如下反应产生清除效应^[13]:



pH 是影响过硫酸盐/MW 体系氧化活性的另一个重要因素,酸性条件会形成更多的 $SO_4^{\cdot -}$,从而使有机污染物降解速度提高数倍^[17]。

2.2 MW 协同高级氧化处理难降解有机废水

在诸多废水处理方法中,高级氧化技术(Advanced oxidation processes, AOPs)因其产生的 $\cdot OH$ ($E^0=2.80$ eV)几乎能无选择性地与废水中任何有机污染物反应而被认为最具应用前景。AOPs 主要包括湿式氧化法、电化学氧化法、超临界水氧化法、光催化氧化法和化学氧化法等,目前与 MW 结

合的 AOPs 研究多集中于化学氧化法特别是(类)Fenton 法。Fenton 是由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 组成的复合体系,其反应实质是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 之间的链式反应催化生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 与有机物 RH 反应生成游离 $R\cdot$, $R\cdot$ 进一步降解或矿化,从而使废水中污染物及 COD 等降低^[18]。对 Fenton 反应的进一步研究发现,将 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 等金属离子及紫外光、可见光、超声波引入 Fenton 反应,可显著加快 Fenton 反应速率和化学降解能力,减少 Fenton 试剂用量,由于这些改进的处理方法原理与 Fenton 反应类似,在处理有机物的过程中起主要氧化作用的均是 $\cdot OH$,故被统称为类 Fenton 法。研究表明, MW 与(类)Fenton 法结合比单独采用 Fenton 法更有利于提高有机物的降解效率^[19-29]。

研究 MW 和(类)Fenton 协同机理,可以为缩短反应时间、提高降解效率提供理论依据。为此,国内外学者尝试探索 MW 与(类)Fenton 的相互作用,但由于处理对象和实验方法的不同,得出的结论也不一样。Yu Yang 等^[20]研究发现 MW/类 Fenton 可显著提高高浓度制药废水的可生化性、减少污泥产生量、加速污泥沉降,其主要原因是 MW 加速了氢氧化铁和其他铁水解产物的形成,这些水解产物与水体中胶体物质通过卷扫网捕作用与有机物分子结合形成紧密型絮体而快速沉降,尽管 MW 提高了水体的 Zeta 电位,但其电中和能力被高温所抵消。Yu Yang 等^[30]还认为,与常规加热法相比, MW 能够形成更多的 $Fe(c)$,使有机物通过卷扫网捕絮凝沉降,从而提高了类 Fenton 试剂的反应效率。B. R. Prasannakumar

等^[31]研究发现,MW通过增加 H_2O_2 的分解率产生更多 $\cdot OH$ 来提高整个系统的氧化能力。张良林等^[25]推测MW强化了 $\cdot OH$ 对水溶性有机物的氧化,并使其溶解性及混凝沉降性能改变,且液相体系中的固相微粒在MW场中能迅速汇聚沉降分离。徐科峰等^[27]认为MW/Fenton降解苯酚的反应动力学可分成两个阶段,第一阶段为二级反应,第二阶段为一级反应,MW能降低Fenton试剂降解苯酚的反应活化能,且反应活化能随着MW场强度的增大而减小。D. H. Han等^[22]发现MW能使极性分子快速地转动和振动,从而处于更高的激发态,同时增加了反应物分子的碰撞机会,加速了有机物氧化降解;在MW辐照下,苯酚与 H_2O_2 的直接反应可能是主要反应。S. Horikoshi等^[32-33]认为MW辐照能使 TiO_2 表面羟基的振动能级处于激发态的数目增多,表面羟基被活化,有利于羟基游离基的生成,提高了 TiO_2 的表面活性,从而促进了对有机污染物的降解效率;对MW光催化反应过程中产生 $\cdot OH$ 进行检测发现:溶液温度升高引起 $\cdot OH$ 数量减少,MW的非热效应可能会导致 $\cdot OH$ 自由基数量增加。N. Serpone等^[34]认为UV/ TiO_2 / H_2O_2 /MW体系主要通过3条途径提高了降解有机物的速率:(1)加速了 TiO_2 表面 $\cdot OH$ 的形成速度;(2)加快了水溶液中极性分子的运动速率;(3)MW辐射引起 TiO_2 表面结构发生变化。更多的学者认为MW对(类)Fenton的作用同时具有热效应和非热效应^[8,19,35]。

3 存在问题与展望

3.1 存在问题

MW强化氧化技术处理难降解有机废水具有高效、节能、省时、操作条件简单、可控性强、无二次污染等优点,但至今MW与氧化剂联用的研究尚处于基本技术方法探索阶段,主要集中在MW功率、辐照时间、反应温度及氧化剂浓度等因素对氧化降解有机物效果影响的研究,现有的机理解释还在探索阶段,主要存在如下问题:

(1)MW对(类)Fenton体系中 $Fe(III)$ 水解形态及水解特征有何影响?这种影响对(类)Fenton体系的氧化能力和絮凝能力有什么作用?对于特定有机物到底是哪种作用占主导?

(2)MW是通过降低有机物的反应活化能还是通过提高体系氧化能力起作用或者两者同时发生作用?

(3)Ni、Cu等具有强MW吸收能力的重金属存在对MW/氧化体系产生何种影响?是否存在类Fenton效应?能否加速反应进程、提高氧化能力和吸附混凝能力?

(4)目前利用MW强化氧化处理难降解物质的研究大多数采用静态的或间歇式的处理方式,在动态条件下即在MW强化氧化连续运行状态下,系统能否达到高效去除率?持续MW和间歇MW对系统氧化能力的影响有多大?

3.2 展望

(1)加强MW与氧化剂协同机理研究及目标有机物降解机理研究,采用表征手段,对比MW/氧化剂处理过程氧化还原电位、絮体结构及粒径与沉降速度、铁形态、 $\cdot OH$ 生成量、COD变化,分析羟基自由基氧化、高价水合铁 Fe_{aq}^{4+} 氧化和铁水络合物絮凝对COD的去除作用。

(2)研究MW热效应和非热效应与MW反应器结构的关系,设计连续运行的MW辐射反应器,提高MW的利用率,降低处理成本。

(3)探索重金属离子在MW/氧化剂体系中的作用机制,开发低损耗、经济、高效、稳定的催化剂,实现连续流处理,将研究结果转变为工业应用。

[参考文献]

- [1] Jones D A, Lelyveld T P, Mavrofidis S D, et al. Microwave heating applications in environmental engineering: a review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 34(2): 75-90.
- [2] Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis [J]. Tetrahedron Letters, 1986, 27(3): 279-282.
- [3] 陈长林, 洪品杰, 戴树珊, 等. 微波场对固态氧离子导体上的甲烷氧化偶联的影响 [J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 99-102.
- [4] 杨良玉, 曾庆福, 杨俊, 等. 微波再生铁屑-活性炭处理染料废水 [J]. 武汉科技学院学报, 2003, 16(5): 37-41.
- [5] Hidaka H, Saitou A, Honjou H, et al. Microwave-assisted dechlorination of polychlorobenzenes by hypophosphite anions in aqueous alkaline media in the presence of Pd-loaded active carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(1/2): 22-28.
- [6] Dayal B, Rapole K R, Patel C, et al. Microwave-induced rapid synthesis of sarcosine conjugated bile acids [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 1995, 5(12): 1301-1306.
- [7] Horikoshi S, Abe M, Serpone N. Influence of alcoholic and carbonyl functions in microwave-assisted and photo-assisted oxidative mineralization [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(1/2): 284-287.
- [8] Roy I, Gupta M N. Non-thermal effects of microwaves on protease-catalyzed esterification and transesterification [J]. Tetrahedron, 2003,

- 59(29):5431-5436.
- [9] Müller P, Klón P, Círka V. The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry; Part 4. Temperature- and envelope material-dependent emission characteristics [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158(1): 1-5.
- [10] Ju Yongming, Yang Shaogui, Ding Youchao, et al. Microwave-enhanced H_2O_2 -based process for treating aqueous malachite green solutions; Intermediates and degradation mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 123-132.
- [11] Ravera M, Buico A, Gosetti F, et al. Oxidative degradation of 1,5-naphthalenedisulfonic acid in aqueous solutions by microwave irradiation in the presence of H_2O_2 [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1309-1314.
- [12] Yang Shiyang, Wang Ping, Yang Xin, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9): 1175-1180.
- [13] Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate [J]. *Water Research*, 2009, 43(11): 2811-2816.
- [14] Zhang Lei, Guo Xingjia, Yan Fei, et al. Study of the degradation behavior of dimethoate under microwave irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 675-679.
- [15] 毕晓伊, 王鹏, 姜虹, 等. 微波诱导二氧化氯氧化处理水中苯酚 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2006, 26(4): 44-46.
- [16] Eskicioglu C, Prorot A, Marin J, et al. Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H_2O_2 for enhanced anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2008, 42(18): 4674-4682.
- [17] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.
- [18] Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid presence of iron [J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894, 65: 899-910.
- [19] Gromboni C F, Kamogawa M Y, Ferreira A G, et al. Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 185(1): 32-37.
- [20] Yang Yu, Wang Peng, Shi Shujie, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 238-245.
- [21] Zhang Xiwang, Wang Yizhong, Li Guoting, et al. Oxidative decomposition of azo dye C. I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1/2/3): 183-189.
- [22] Han D H, Cha S Y, Yang H Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/ H_2O_2 process and kinetic study [J]. *Water Research*, 2004, 38(11): 2782-2790.
- [23] Ai Zhihui, Yang Peng, Lu Xiaohua. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 824-827.
- [24] 刘作华, 杜军, 刘仁龙, 等. 微波促进含 Cr(VI)- H_2O_2 体系降解甲基橙溶液的研究 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(8): 35-39.
- [25] 张良林, 徐晓军, 兰尧中, 等. 微波辐射-均相 Fenton 氧化耦合混凝法处理印染废水 [J]. *化学工程*, 2007, 35(10): 57-60.
- [26] 张丽, 朱晓东, 张燕峰, 等. 微波强化 Fenton 氧化处理邻氨基苯甲酸废水 [J]. *环境科学研究*, 2009, 22(5): 516-520.
- [27] 徐科峰, 李忠, 夏启斌, 等. 微波强化非均相类 Fenton 反应氧化降解苯酚 [J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2006, 38(6): 83-87.
- [28] 陈芳艳, 肖洁, 唐玉斌. 微波-改性活性炭-Fenton 试剂氧化法降解水中 2,4-二氯酚 [J]. *化工环保*, 2008, 28(2): 106-110.
- [29] 蒋齐光, 严莲荷, 周申范. 微波催化氧化法处理富马酸废水 [J]. *化工环保*, 2005, 25(3): 217-220.
- [30] Yang Yu, Wang Peng, Liu Yuan. Species distribution of ferric hydrolyses in microwave enhanced Fenton-like process and possible mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 293-297.
- [31] Prasannakumar B R, Regupathi I, Murugesan T. An optimization study on microwave irradiated decomposition of phenol in the presence of H_2O_2 [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84(1): 83-91.
- [32] Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N. Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of OH radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photo catalysis in aqueous TiO_2 dispersions [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 376(3/4): 475-480.
- [33] Horikoshi S, Kajitani M, Sato S, et al. A novel environmental risk-free microwave discharge electrodeless lamp (MDEL) in advanced oxidation processes; Degradation of the 2,4-D herbicide [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 189(2/3): 355-363.
- [34] Serpone N, Horikoshi S, Emeline A V. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2010, 11(2/3): 114-131.
- [35] de la Hoz A, Díaz-Ortiz Á, Moreno A. Microwaves in organic synthesis; Thermal and non-thermal microwave effects [J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(2): 164-178.

[作者简介] 林亲铁(1972—), 2004年毕业于中山大学, 博士, 副教授。E-mail: qintlin@163.com。

[收稿日期] 2011-11-07(修改稿)