

Application of Advanced Oxidation Technology in Pharmaceutical Wastewater Treatment

Xiaoli Zhu¹ Fei Shi²

1. China Construction Third Engineering Group Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430070, China
2. Sino Pharmengin Corporation, Wuhan, Hubei, 430070, China

Abstract

Advanced Oxidation Processes (AOPS) were developed in the 1980s to deal with toxic pollutants. They are characterized by reactions that produce hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which are highly oxidizing. Free radical reactions can effectively decompose organic pollutants and even completely transform them into harmless inorganic substances such as carbon dioxide and water. Advanced oxidation technology is mainly divided into Fenton oxidation, iron carbon microelectrolysis, photocatalytic oxidation, ozone oxidation and wet oxidation. This paper analyzes several advanced oxidation technologies, compares their advantages and disadvantages and scope of application, combines the technical characteristics of various oxidation methods, and selects the most economical and effective treatment technology in the application of wastewater treatment in pharmaceutical industry according to the water quality and quantity of wastewater.

Keywords

advanced oxidation; Fenton; photocatalysis; ozone oxidation

高级氧化技术在制药工业废水处理中的应用

朱小丽¹ 石飞²

1. 中建三局集团有限公司, 中国·湖北 武汉 430070
2. 中国医药集团联合工程有限公司, 中国·湖北 武汉 430070

摘要

高级氧化工艺 (Advanced Oxidation Processes, 简称AOPS) 是20世纪80年代开始形成的处理有毒污染物技术, 它的特点是通过反应产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 该自由基具有极强的氧化性, 通过自由基反应能够将有机污染物有效的分解, 甚至彻底地转化为无害的无机物, 如二氧化碳和水等小分子物质。高级氧化技术主要分为Fenton氧化法、铁碳微电解法、光催化氧化法、臭氧氧化法和湿式氧化法。论文通过对几种高级氧化技术进行分析, 对比各自的优缺点及适用范围, 结合各类氧化法的技术特点, 根据废水的水质水量情况, 在制药工业废水处理的应用中选择最经济有效的处理技术。

关键词

高级氧化; Fenton; 光催化; 臭氧氧化

1 引言

水环境保护是当前人类社会广泛关注的一个问题, 随着中国国民经济的快速发展, 高浓度的有机废水对我国宝贵的水资源造成了威胁^[1]。然而, 利用现有的生物处理方法, 对可生化性差、相对分子质量从几千到几万的物质处理较困难, 而高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, 简称AOPS) 可将其直接矿化或通过氧化提高污染物的可生化性, 同时还在环境类激素等微量有害化学物质的处理方面具有很大的优势, 能够使绝大部分有机物完全矿化或分解, 具有很好的应用前景^[2]。

高级氧化技术是20世纪80年代开始形成的处理有毒污染物技术, 它的特点是通过反应产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 该自由基具有极强的氧化性, 通过自由基反应能够将有机污染物有效的分解, 甚至彻底地转化为无害的无机物, 如二氧化碳和水等。由于高级氧化工艺具有氧化性强、操作条件易于控制的优点, 因此引起世界各国的重视, 并相继开展了该方向的研究与开发工作。高级氧化技术主要分为 Fenton 氧化法、铁碳微电解法、光催化氧化法、臭氧氧化法和湿式氧化法^[3]。

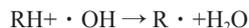
2 高级氧化技术

2.1 Fenton 氧化法

过氧化氢与催化剂 Fe^{2+} 构成的氧化技术体系称为 Fenton 试剂。它是 100 多年前由 H.J.H.Fenton 发明的一种不

【作者简介】朱小丽 (1985-), 女, 中国湖北大冶人, 硕士, 工程师, 从事给排水设计研究。

需要高温和高压而且工艺简单的化学氧化水处理技术^[4]。近年来研究表明, Fenton 的氧化机理是由于在酸性条件下过氧化氢被催化分解所产生的反应活性很高的羟基自由基所致。在 Fe^{2+} 催化剂作用下, H_2O_2 能产生两种活泼的氢氧自由基, 从而引发和传播自由基链反应, 加快有机物和还原性物质的氧化。其一般历程为:



Fenton 氧化法一般在 pH 为 2~5 的条件进行, 该方法优点是 H_2O_2 分解速度快, 因而氧化速率也较高^[5]。但此方法也存在许多问题, 由于该系统 Fe^{2+} 浓度大, 处理后的水可能带有颜色; Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应降低了 H_2O_2 的利用率及其 pH 限制, 因而在一定程度上影响了该方法的推广应用。

近年来, 有人研究把紫外线 (UV)、氧气等引入 Fenton 试剂, 增强了 Fenton 试剂的氧化能力, 节约了 H_2O_2 的用量。由于 H_2O_2 的分解机理与 Fenton 试剂极其相似, 均产生 $\cdot \text{OH}$, 因此将各种改进了的 Fenton 试剂称为类 Fenton 试剂, 主要包括 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ 系统、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} + \text{Fe}^{2+}$ 系统、引入氧气的 Fenton 系统等^[6]。

Fenton 试剂及类 Fenton 试剂在废水处理中的应用可分为两个方面: 一是单独作为一种处理方法氧化有机废水; 二是与其他方法联用, 如与混凝沉降法、活性炭法等联用, 可取得良好的效果。Fenton 法的催化剂难以分离和重复使用, 反应 pH 低, 会生成大量含铁污泥, 出水中含有大量 Fe^{2+} 会造成二次污染, 增加了后续处理的难度和成本。

2.2 铁碳微电解法

铁碳微电解法是利用 Fe/C 原电池反应原理对废水进行处理的良好工艺, 又称内电解法、铁屑过滤法等。铁炭微电解法是电化学的氧化还原、电化学电对对絮体的电富集作用以及电化学反应产物的凝聚、新生絮体的吸附和床层过滤等作用的综合效应, 其中主要是氧化还原和电附集及凝聚作用^[7]。

铁屑浸没在含大量电解质的废水中时, 形成无数个微小的原电池, 在铁屑中加入焦炭后, 铁屑与焦炭粒接触进一步形成大原电池, 使铁屑在受到微原电池腐蚀的基础上, 又受到大原电池的腐蚀, 从而加快了电化学反应的进行。

此法具有适用范围广、处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等诸多优点, 并使用废铁屑为原料, 也不需消耗电力资源, 具有“以废治废”的意义。目前铁炭微电解技术已经广泛应用于印染、农药/制药、重金属、石油化工及油分等废水以及垃圾渗滤液处理, 取得了良好的效果。

2.3 光催化氧化法

光催化氧化法是通过氧化剂在光的激发和催化剂的催化作用下产生的 $\cdot \text{OH}$ 氧化分解有机物。与传统的处理方法, 如吸附法、混凝法、活性污泥法、物理法、化学法等相比较, 光催化氧化降解水中有机污染物具有能耗低、操作简便、反应条件温和、可减少二次污染等突出优点, 因而日益受人们重视。光催化氧化技术使用的催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CdS 、 ZnS 、 SnO_2 和 Fe_3O_4 等^[8]。大量实验证明, TiO_2 光催化反应对于工业废水具有很强的处理能力, 特别是难降解有机污染物时有明显的优势。

2.4 臭氧氧化

臭氧是一种优良的强氧化剂, 在污水消毒、除色、除臭、去除有机物和 COD 方面有很好的效果。臭氧氧化法降解有机物速度快, 条件温和, 不产生二次污染, 在水处理中应用广泛。臭氧处理污水作用大体表现物, 一是臭氧直接氧化, 二是通过形成的羟基自由基而进行自由基氧化。

单独的臭氧氧化法由于臭氧发生器易损坏, 能耗较大, 处理成本昂贵, 且其臭氧氧化反应具有选择性, 对某些卤代烃及农药等氧化效果比较差。为此, 近年来发展了旨在提高臭氧氧化效率的相关组合技术, 其中 UV/O_3 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 等组合方式不仅可以提高氧化速率和效率, 而且能够氧化臭氧单独作用时难以氧化降解的有机物^[9]。由于臭氧在水中的溶解度较低, 且臭氧产生效率低、耗能大, 因此增大臭氧在水中的溶解度、提高臭氧的利用率、研制高效低能耗的臭氧发生装置成为研究的主要方向^[10]。

2.5 湿式氧化法

湿式氧化法是在高温高压下, 利用氧化剂将废水中有机物氧化成二氧化碳和水, 从而达到去除污染物的目的。湿式氧化法最初由美国 F.J.Zimmermann 于 1958 年研究提出, 用于造纸黑液。随后氧化工艺得到迅速发展, 应用范围从回收有用化学品和能量进一步扩展到有毒有害废弃物的处理。

湿式氧化法一般在高温 (150℃~350℃) 高压 (0.5~20MPa) 操作条件下, 在液相中, 用氧气或空气作为氧化剂, 氧化水呈溶解态或悬浮态的有机物或还原态的无机物, 一般有两个步骤: ①空气中的氧从气相向液相的传质过程; ②溶解氧与基质之间的化学反应。

湿式氧化法在实际推广应用方面仍存在一定的局限性:

①湿式氧化一般要求在高温高压的条件下进行, 其中间产物往往为有机酸, 故对设备材料的要求比较高, 须耐高温、高压, 并耐腐蚀, 因此设备费用大, 系统的一次性投资高。

②由于湿式氧化反应中需维持在高温高压的条件下进行, 故仅适于小流量高浓度的废水处理, 对于低浓度大量水的废水则很不经济。

③即使在很高的温度下, 对某些有机物如多氯联苯、小分子羧酸的去除效果也不理想, 难以做到完全氧化。

④湿式氧化过程中可能会产生毒性更强的中间产物。

在湿式氧化法的基础上发展起来的催化湿式氧化法,通过投加催化剂提高该技术的氧化能力、降低反应温度和压力,从而降低了投资和运行成本,扩大了该技术的应用范围,成为湿式氧化法研究的热点。催化湿式氧化法常用的催化剂有Fe、Cu、Mn、Co、Ni、Bi、Pt等金属元素或其中几种元素的组合。

3 对比与讨论

高级氧化技术虽然具有适用范围广、反应速率快、处理效率高、无二次污染或少污染、可回收能量及有用物质的优点,但各类高级氧化技术在实际应用中都存在一些问题。下表1对各类高级氧化技术的优缺点进行了比较,并指出了其今后发展的主要方向。

表1 各类高级氧化技术优缺点比较

项目	优点	缺点	适用范围	发展方向
Fenton氧化法	与其他高级氧化技术相比,反应条件温和及操作简单、处理费用相对较低、适用范围广	氧化能力相对较弱,产生大量含铁污泥,反应pH低	技术成熟,成功用于多种工业废水的处理,适用于低浓度难降解废水处理	发展铁离子的固定化技术和Fenton法与其他技术的联用工艺
铁碳微电解法	反应条件温和、药剂投加量少、操作简单、适用范围广	氧化能力弱,处理效率低,污泥量大	适用各种有机工业废水	作为其他高级氧化处理的前端预处理技术,降低成本
光催化氧化法	反应条件温和、氧化能力强、适用范围广	氧化不彻底、对光源利用率低、能耗大、投资费用较高、催化剂易失活	适用于有机物浓度较低、浊度较小的难降解废水的处理	开发催化活性和稳定性好的催化剂,提高对光源尤其是太阳光的利用,改进催化剂的固定化技术,研发高效反应器
臭氧氧化法	氧化能力强、反应速率快、反应条件温和、操作简单、无二次污染	设备复杂、臭氧产率和利用率低、成本高、氧化反应选择性强、降解不彻底	常用于含氯、含酚、含重金属工业废水、印染废水、造纸废水、农药废水的处理	降低生成成本、提高利用率、发展与臭氧相关的组合技术和催化臭氧氧化技术
湿式氧化法	适用范围广、处理效果好、反应速率快、无二次污染、可回收能量及有用物料等	反应温度和压力高,对设备材料要求高,投资和运行成本高	适用于高浓度、小流量工业的废水处理	研制高效稳定的催化剂和反应器,发展催化剂固载技术以实现催化剂的持续利用

参考文献

- [1] 张岩. 制药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(5): 5-9.
- [2] 李亚峰, 高颖. 制药废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(5): 78-82.
- [3] 杨亚男, 陈晓轩, 刘春, 等. Fenton氧化深度处理制药废水的研究[J]. 河北科技大学学报, 2015, 36(6): 639-643.
- [4] 李宇庆, 马楫, 马国斌, 等. 高压脉冲电凝-Fenton氧化工艺处理制药废水试验研究[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(2): 26-30.
- [5] 张乐观, 朱新锋. 铁碳微电解/Fenton试剂预处理土霉素废水的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 3(5): 608-610.
- [6] 王会芳, 杨瑞洪. Fenton氧化法预处理高浓度制药废水的实验研究[J]. 广州化工, 2014, 42(17): 113-116.
- [7] 许晓毅, 李泊娇, 胡丹, 等. 微电解联合Fenton氧化-混凝沉淀法预处理医药中间体废水的小试研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(10): 62-65.
- [8] 谭怀琴, 全学军, 赵清华, 等. TiO₂光催化剂的制备与改性研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 59-61.
- [9] 刘立国, 谢长血, 范加良, 等. 臭氧氧化/AO, 臭氧氧化/BAF工艺处理医药工业园区污水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(10): 63-65.
- [10] 欧丹, 吕建伟. Fenton法预处理合成制药废水研究[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(2): 49-51.