

催化过氧化氢氧化法在难降解有机 废水处理中的应用

阳立平¹, 叶茜¹, 刘建福¹, 肖贤明², 胡文勇³

(1. 厦门理工学院环境工程系, 福建 厦门 361024; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首 416000)

摘要 催化过氧化氢氧化法(CWPO)是一种有效处理难降解废水的新技术。本文介绍了均相催化、非均相催化及酶催化过氧化氢氧化法在难降解有机废水处理中的应用,探讨了各种因素对CWPO法处理效果的影响,对CWPO技术的研究方向和发展前景作了展望。

关键词 过氧化氢; 催化氧化; 有机废水; 降解

文章编号: 1005-4944(2011)03-0080-07

工业生产造成大量的有机污染废水,严重影响了人类的生存状态和生态环境,已经成为一个日益严重的社会和经济问题。对有机物含量高、成分复杂、难生物降解的有机废水,传统的生化处理技术难以达到相关标准的要求,需要以产生羟基自由基为主的高级氧化技术来进行处理^[1]。

在高级氧化技术中,已报道较多的是催化湿式空气氧化技术(Catalytic Wet Air Oxidation,简称CWAO)^[2]。CWAO技术是以空气中氧气为氧化剂,在液相中将有机污染物氧化为二氧化碳和水等无机物或小分子有机物的化学过程。因该过程伴有高温高压,使其反应运行成本较高。为了解决这一问题,人们使用臭氧或过氧化氢等氧化剂来代替氧气。臭氧氧化可以在较低温度下进行,但它只适合处理低浓度有机废水,且臭氧具有在水中的溶解度小、寿命短等缺点,限制了其使用范围^[3]。而催化湿式过氧化氢氧化技术(Catalytic Wet Peroxide Oxidation,简称CWPO)使用的氧化剂过氧化氢廉价无毒,不仅可以使反应在低温常压下进行,而且其分解产生的羟基自由基具有很强的氧化能力(标准电极电位为2.80V)^[4],能氧化绝大多数有机物且氧化速度较快。CWPO技术最初以Fenton试剂(H₂O₂/Fe²⁺)在常温常压下的氧化技术为代表,虽H₂O₂的氧化能力很强,但是对许多难降解的有机物处理效

果不佳,对COD的处理效率一般只有20%~30%。后来很多研究者就对此技术进行了改进,如利用紫外(UV)、电、超声波、微波等强化Fenton氧化,都取得了较好的效果。但这些技术都停留在以Fe²⁺为催化剂的均相催化氧化的基础上,Fe²⁺留在溶液中还要后续处理,为解决这一问题,研究者就对非均相催化剂进行了研究,结果发现非均相催化剂也有很好的催化效果,也发现除铁以外其他很多金属都有很高的催化活性。同时发现在高于常温的一定温度下操作处理效果更好,COD去除率大大提高,同时H₂O₂的用量减少。与CWAO相比,CWPO技术具有一些应用优势:液体氧化剂H₂O₂的加入取代了高压氧或压缩空气,由此节省了大量高压动力设备或空气分离设备,降低了系统总压,可在低温常压下进行反应,较好地克服了湿式氧化工艺因高压所引起的设备腐蚀、操作安全等问题;液体氧化剂H₂O₂代替气体氧化剂,避免了气-液传质阻力,从而使反应速度加快^[1]。关于Fenton氧化处理废水的综述比较多,但是除Fe²⁺以外还有其他很多的催化剂,同时操作条件也与Fenton氧化不同,本文主要对这部分研究进展进行介绍。

1 Fenton氧化技术处理废水

Fenton法处理废水就是以Fe²⁺为催化剂,以H₂O₂为氧化剂来降解有机物。虽然Fenton法在废水处理领

域已经被广泛采用,但其降解有机物的机理还不是十分明确,现在普遍接受的就是自由基理论。即 Fenton 试剂通过催化分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进攻有机物分子(RH),并使其矿化为 CO_2 和 H_2O 。最先 Fenton 法多在降解各种单一有机物的研究上,随着技术的发展,后来出现许多类 Fenton 法,如电-Fenton 法、光-Fenton 法、超声-Fenton 法、微波-Fenton 法及与多种技术联合使用。现在很多研究者利用其来降解各种实际废水,同时在工程上应用较多。关于 Fenton 法处理废水的研究进展综述比较多,在这只做一个简单的介绍(表 1)。

2 除铁外的均相催化过氧化氢氧化

以 Fe^{2+} 为均相催化剂的 Fenton 试剂具有很强的氧化能力,在处理有机物及难降解有机废水中有着广泛的研究和应用。但后来的研究发现,其他一些金属离子对 H_2O_2 也有很好的催化效果,它们对难降解有机物有很好的氧化降解作用。这些离子的催化过氧化氢氧化通常称之为类 Fenton 反应。

李鱼等^[19]以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂对间硝基苯磺酸钠进行了 CWPO 降解。在温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 初始 TOC 浓度

$2\ 560\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氧化剂 $30\ \text{mL}$ 及催化剂 $0.5\ \text{g}$ 的条件下处理 $80\ \text{min}$, TOC 去除率达 89% 以上。得出各因素对 TOC 去除率的影响顺序为: 温度>初始 TOC 浓度>氧化剂>催化剂, 并建立了 CWPO 降解过程的多因素动力学方程, 计算出反应的表现活化能 E_a 为 $3\ 298.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

张俊梅等^[20]进行了 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ce^{4+} 离子均相催化过氧化氢氧化苯酚的研究。结果表明, Fe^{2+} 的催化效果高于 Cu^{2+} 和 Ce^{4+} , 在相同处理条件下, 单一 Fe^{2+} 作催化剂时苯酚、过氧化氢的转化率最高, Cu^{2+} 和 Ce^{4+} 催化有利于提高中间产物邻苯二酚与对苯二酚的比例。

何蕊等^[21]对比了 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 催化过氧化氢氧化处理苯酚的效果, 结果表明, Cu^{2+} 的活性远高于 Fe^{2+} 。在常压下, 反应温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$ 的条件下处理 $210\ \text{min}$ 后, Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 作催化剂时苯酚的降解率分别为 97% 和 80% 。且 Cu^{2+} 反应体系苯酚的降解速率比 Fe^{2+} 快。

谢光炎等^[22]进行了 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 催化过氧化氢氧化处理对硝基苯胺的研究。结果表明, 用 Mn^{2+} 作催化剂时, $\text{pH}=7$ 为最佳反应条件。对硝基苯胺降解率和 COD 去除率均达 80% 以上。用 Fe^{2+} 作催化剂时, $\text{pH}=3$ 时的

表 1 Fenton 法降解各种单一有机物

处理对象	反应条件	处理效果	文献
苯酚	光助, $\text{pH}\ 5$, $20\ \text{min}$	苯酚去除率达 95% 以上	[5]
久效磷	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=0.5/190$, $70\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}\ 3$, $30\ \text{min}$	久效磷降解率 100% , $3\ \text{h}$ 后 COD 去除率 90% , Cu^{2+} 有很强的协同作用	[6]
有机磷农药废水	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=0.72/3$, 光助, $\text{pH}\ 3$, $90\ \text{min}$	有机磷转化成无机磷的转化率可达 70%	[7]
乳化液废水	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=0.075/2$, $\text{pH}\ 2\sim 9.35$, $120\ \text{min}$	COD 去除率达 91%	[8]
有机氯农药废水 1	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=80$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}\ 2$, $90\ \text{min}$	COD 和色度去除率分别为 47.8% 和 84.4%	[9]
有机氯农药废水 2	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=25$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}\ 5.5$, $60\ \text{min}$	COD 和色度去除率分别为 87.9% 和 99.4%	[9]
甲基橙溶液	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=4/60$, $353\ \text{K}$, $\text{pH}\ 3$, $2.5\ \text{min}$	COD 去除率 94.23%	[10]
间甲酚	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=1/15$, UV, $\text{pH}\ 4$, $60\ \text{min}$	COD 去除率为 80% , 加 TiO_2 后为 90.5%	[11]
垃圾渗滤液	UV, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=1/9.6$, $\text{pH}\ 3$, $120\ \text{min}$	COD 去除率 71.5% , 比单一 Fenton 法提高了 13%	[12]
酸性红 B 模拟废水	电-Fenton 法, Fe^{2+} 的投加量为 $3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电流强度 $I=3\ \text{A}$, $\text{pH}\ 2$, $120\ \text{min}$	脱色率可达到 90% 以上, 遵循拟一级反应动力学	[13]
CTMP 废水	电-Fenton 法, 电流密度 $80\ \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, $\text{pH}\ 5$, $60\ \text{min}$	脱色率达 90% 以上, COD 去除率 50% 以上, BOD_5/COD 由 0.23 提高到 0.42	[14]
苯酚	加 H_2SO_4 , $165\text{ }^\circ\text{C}$, $0.65\ \text{MPa}$, $\text{pH}\ 1.5$, $60\ \text{min}$	COD 去除率为 88.1% , H_2SO_4 对 Fenton 氧化有协同作用	[15]
偶氮染料废水	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=90/33$, $165\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}\ 3\sim 4$, $60\ \text{min}$	脱色率 95% 以上, 催化剂 Fe^{2+} 与氧化剂起同等重要的作用; 活化能 ΔE 为 $25\ 741.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	[16]
甲基橙溶液	加 H_2SO_4 , $165\text{ }^\circ\text{C}$, $0.65\ \text{MPa}$, $60\ \text{min}$	脱色率在 95% 以上, H_2O_2 投加量是普通 Fenton 法的 5%	[17]
苯酚、染料废水、农药废水	压力 $0.11\sim 0.16\ \text{MPa}$, $104\sim 165\text{ }^\circ\text{C}$	COD 去除率在 $75\%\sim 100\%$ 之间, 加温加压下硫酸与 Fenton 试剂的协同催化作用	[18]

反应速度比用 Mn^{2+} 作催化剂时的快,对硝基苯胺降解率能达 90% 以上,但 COD 去除率只达 70%。

3 非均相催化过氧化氢氧化

在均相催化湿式氧化系统中,催化剂混溶于废水中,为避免催化剂流失所造成的经济损失以及对环境的二次污染,需进行后续处理以便从出水中回收催化剂,流程较为复杂,提高了废水处理的成本。使用非均相催化剂时,催化剂以固态存在,催化剂与废水的分离比较简便,可使处理流程大大简化。由于多相催化剂具有活性高、易分离、稳定性好等优点,因此从 20 世纪 70 年代后期,湿式氧化研究人员便将注意力转移至高效稳定的非均相催化剂上,主要有过渡金属系列和稀土金属系列两大类。目前,在 CWPO 技术中使用贵金属催化剂的研究还鲜有报道。

3.1 以过渡金属为催化剂

过渡金属催化剂不仅催化活性高,且价格低廉,因此是目前 CWPO 催化剂研究的热点,国内外众多学者对其进行了广泛深入的研究,主要以 Fe 和 Cu 为代表。过渡金属催化剂目前主要存在金属的溶出问题,如何提高此类催化剂的稳定性是目前急需解决的关键问题。很多研究者也致力于这方面的研究。

刘琰等^[23]用浸渍焙烧法制备了几种负载型催化剂 $Cu/\gamma-Al_2O_3$ 、 $Fe/\gamma-Al_2O_3$ 、 $Mn/\gamma-Al_2O_3$ 和 $Zn/\gamma-Al_2O_3$ 。在常温常压下以 CWPO 法处理偶氮染料模拟废水。结果表明, $Fe/\gamma-Al_2O_3$ 的催化活性和稳定性最好。浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙模拟废水,当 $Fe/\gamma-Al_2O_3$ 和 H_2O_2 加入量分别为 $30\text{ L}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理 3 h 后,废水的脱色率为 79.67%,COD 去除率为 80.92%,总有机碳去除率达 72.88%。在上述相同工艺条件下,分别处理质量浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙、酸性橙和活性黑模拟废水,降解难易程度为甲基橙>酸性橙>活性黑。

李万海等^[24]在常温常压下以 $MnO_2-CuO-CeO_2-Fe_2O_3$ 复合氧化物为催化剂对丙烯酸进行了 CWPO 处理,在不调节废水 pH 值(6.5),氧化剂 H_2O_2 (30%)用量 25 mL,反应时间>10 h,废水 COD 值可从 $80\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $2\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,去除率为 68%,同时对废水色度去除效果较好。

刘琰等^[25]采用分层浸渍法研制出负载型 $Fe_2O_3-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂,以 CWPO 法对甲基橙模拟染料废水进行降解,结果表明,在常温(25℃)和常压条件下,当催化剂和氧化剂 H_2O_2 的投加量分别为 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $330\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理 3 h 后的脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率分别可达 88.77%、89.54%和 81.44%。

Massa 等^[26]以自制的 Fe_2O_3/CeO_2 和 WO_3/CeO_2 为催化剂,对苯酚进行了 CWPO 降解。结果表明,对苯酚的转化率而言, Fe_2O_3/CeO_2 的催化活性高于 WO_3/CeO_2 。在压力为 101.325 kPa,温度为 80~100℃下处理 4 h, Fe_2O_3/CeO_2 催化下苯酚的转化率可达 100%。而对矿化度而言,2 种催化剂的活性差不多,都在 75%~80%之间。

Quintanilla 等^[27]以 Fe/AC(活性炭)为催化剂对苯酚进行了 CWPO 和 CWAO 联合处理研究。结果表明,CWPO 法对苯酚的转化率高,但是矿化度低(只有 5% 作用)。在随后进行的 CWAO 处理中苯酚矿化度大大提高,最终只有乙酸和甲酸无法矿化。这说明 CWPO 和 CWAO 法催化氧化的机理不一定完全相同,有必要对各自的机理进行进一步研究。

Valkaj 等^[28]分别以水热法和离子交换法制得 $Cu/ZSM-5$ (分子筛)催化剂,对苯酚进行了 CWPO 处理,结果表明以水热法制得的催化剂的催化活性高于以离子交换法制得的催化剂,水热法制得的催化剂催化反应活化能低,稳定性也更高。可以看出催化剂制备方法会影响催化剂的催化活性和稳定性,因此选择合适的催化剂制备方法对制取最佳的催化剂也非常重要。

Molina 等^[29]研究了在超声波(US)的作用下,以 Fe/SBA-15(一种带微孔的材料)为催化剂对苯酚进行了 CWPO 降解,结果表明,在 US 作用下,降解效果大大提高,TOC 去除率可提高 22% 以上。且 US 的存在不影响催化剂的稳定性,有无 US 作用催化剂都比较稳定。

Zazo 等^[30]以 Fe/AC(活性炭)为催化剂对苯酚进行了 CWPO 处理。对初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚溶液,在温度为 50℃、pH=3 的条件下处理 4 h 后,苯酚去除率达 100%,TOC 去除率为 84% 左右。研究还发现在较长时间的运行中(20~25 h)存在比较严重的失活现象,

失活主要原因有 2 个:其一是铁的浸出,铁浸出的量与催化反应中形成的草酸的量有一定关联,其二是活性点由于被氧化降解形成的聚合物沉积而覆盖。

Molina 等^[31]合成了 Al-Fe/PILC(柱状粘土)和 Zr-Fe/PILC 催化剂,并对苯酚进行 CWPO 降解,在温度 298 K 下处理 6 h 后,2 种催化剂都能使苯酚转化率达 100%,但 TOC 去除率前者明显高于后者,分别为 65% 和 50%,且降解速度前者也高于后者。研究者认为 Al-Fe/PILC 的催化活性高于 Zr-Fe/PILC 可能是因为它们促使 H₂O₂ 分解的机理不一样,在 Al-Fe/PILC 催化作用下 H₂O₂ 主要分解为·OH,而在 Zr-Fe/PILC 催化作用下 H₂O₂ 主要分解为 O₂,而 O₂ 的氧化能力大大低于·OH。

Kim 等^[32]以 Al、Cu 为活性物质,以柱状粘土(PILC)为载体制成 Al-Cu/PILC 和 Al/PILC 等催化剂,并对活性染料以 CWPO 法进行处理。试验表明,Cu 是催化剂的主要活性物质。在常压下,80 °C 下处理 30 min 后,以 Al-Cu/PILC 为催化剂时染料的 TOC 去除率为 100%,而以 Al/PILC 为催化剂时 TOC 去除率低于 20%。同时此催化剂稳定性好,试验中没有检测到 Cu 和 Al 的溶出。

Melero 等^[33]以浸渍法合成了无定型 Fe₂O₃-SiO₂ 干凝胶和 Fe₂O₃-SiO₂ 晶体,并考察了其催化 CWPO 处理苯酚的效果。结果表明,无定型 Fe₂O₃-SiO₂ 干凝胶催化效果高于 Fe₂O₃-SiO₂ 晶体。在相同处理条件下处理 90 min 后,前者 TOC 去除率为 72.4%,而后者仅为 56.3%。

Neamtu 等^[34]以离子交换法制得 Fe/沸石(主要成分为 SiO₂/Al₂O₃) 催化剂,并对活性偶氮染料进行了 CWPO 处理。在常压,温度为 50 °C,pH=5,催化剂浓度为 1 g·L⁻¹ 及 H₂O₂ 浓度为 20 mmol·L⁻¹ 的条件下处理 120 min 后,色度去除率达 99.96%,COD 去除率 74.14%,TOC 去除率 66.80%。SiO₂/Al₂O₃ 的配比和 Fe 在催化剂中占的比例对催化剂活性都有较大影响。同时 Fe 存在浸出现象,120 min 时间里 Fe 浸出 8.91%。

Crowther 等^[35]以 Fe/硅沸石为催化剂对苯酚进行了 CWPO 降解,对初始浓度为 180 mg·L⁻¹ 的苯酚溶液,在压力 101.325 kPa、温度 80 °C 下处理 20 min,苯

酚去除率可达 100%,处理 180 min 后,TOC 去除率达 85%以上,Fe 也存在浸出现象,催化剂的稳定性与其制备方式关系密切。

Valange 等^[36]以 Cu/沸石为催化剂对苯酚进行了 CWPO 处理,在一定条件下处理 4 h 后,苯酚转化率为 78%,TOC 去除率为 61%,Cu 溶出为 2 mg·L⁻¹。同时研究者对比了均相 Cu 催化剂和非均相催化剂 Cu/沸石的活性,结果表明非均相催化剂 Cu/沸石的催化活性远远高于 Cu 均相催化剂。这与 Barrault 等^[37]的研究结论吻合。从 Crowther^[35]和 Valange^[36]的研究结果可以看出,对于非均相催化剂 Fe 的催化活性高于 Cu。这与有些文献报道 Cu 的催化活性高于 Fe 有些不一致。

Carriazo 等^[38]对比了 Al-Cu/改性粘土和 Al-Fe/改性粘土 2 种催化剂对 CWPO 处理苯酚的效果,结果表明,Al-Fe/改性粘土比 Al-Cu/改性粘土催化剂活性高,且稳定性好。在压力 101.325 kPa、温度 293 K 下处理 180 min 后,Fe 系列催化剂使苯酚去除率达 100%、TOC 去除率为 70%,而在相同处理条件下,Cu 系列催化剂苯酚去除率只有 70%、TOC 去除率仅为 5%。

3.2 以稀土金属为催化剂或助催化剂

有研究报道加入某些助催化剂能够提高催化剂的稳定性及活性,Liu 等^[39]对比了 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 和 Fe₂O₃-CeO₂/γ-Al₂O₃ 2 种催化剂在 CWPO 法处理偶氮染料时的稳定性和活性,结果表明,CeO₂ 的加入使 Fe₂O₃ 具有更好的分散度,催化剂表面的化学吸氧量也增加,TOC 去除率也提高 10%左右。在 25 °C 和 101.325 kPa 下以 Fe₂O₃-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化过氧化氢氧化处理某染料 3 h,色度和 TOC 去除率分别为 88.77%和 81.44%。但 CeO₂ 的加入对催化剂稳定性并无明显改善。

Carriazo 等^[40]合成了 Ce-Fe-Al/PILC(柱状粘土),并对苯酚进行了 CWPO 处理的研究。结果表明,在常压下,温度为 298 K,pH 值为 3.7 的条件下处理 4 h 后,苯酚转化率达 100%,TOC 去除率为 55%,催化剂稳定性好,Fe 的溶出仅为 0.27 mg·L⁻¹。

Carriazo 等^[41]证实了在 CWPO 处理苯酚时,Ce 的加入使 Fe-Al/PILC(柱状粘土)催化剂活性提高,同时稳定性也提高,并且 Ce 和 Fe 配比不同会影响催化剂的活性,Ce 和 Fe 配比为 1:1 时活性最好。Ce 的加入

使催化剂活性提高,主要原因可能是使催化剂的空间结构发生了变化,同时使催化剂储氧量增加。

赵彬侠等^[42]以 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 为催化剂对吡虫啉农药废水进行了 CWPO 处理。结果表明,在催化剂用量 10 g·L⁻¹,反应温度 110 °C,双氧水用量为理论需用量,进水 pH 值为 9.0,反应 60 min 后,COD 去除率为 88.7%。适量 Ce 的加入不仅能提高催化剂的活性,还能提高催化剂的稳定性。赵彬侠等^[43]还对比了 WPO 和 CWPO 处理吡虫啉农药废水的效果。结果表明,Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂的加入使得废水的 COD 去除率由 44.7% 提高到 89.1%,二者的活化能分别为 29.6 kJ·mol⁻¹ 和 11.2 kJ·mol⁻¹。

4 酶或仿酶催化过氧化氢氧化

酶是高效的生物催化剂,其催化反应的高效性、专一性以及反应条件温和而令人瞩目。但生物酶价格昂贵且易变性失活,反应条件也苛刻,不适宜在工业生产中作为催化剂大量使用。因此,设计合成与酶活性接近甚至相当的酶模型体系是酶化学模拟非常活跃的课题。近 10 年来,金属配合物及其金属胶束模拟酶的研究工作进展显著,已成为化学模拟酶领域的热点研究方向。过氧化物酶的模拟是仿酶研究的一个重要领域。利用金属配合物模拟过氧化物酶催化过氧化氢氧化酚及其取代物的研究已经引起了人们极大的兴趣,同时也是一种新型的、绿色的、经济的且极具发展前景的废水处理技术。

胡伟等^[44]合成 2 种 Schiff 碱 Co() 配合物,并与表面活性剂(LSS)形成金属胶束用于模拟过氧化物酶催化过氧化氢氧化苯酚。结果显示,2 种模拟过氧化物酶都具有很好的催化活性并同天然酶具有相同的催化特征。胡伟等^[45]还合成了苯并氮杂冠醚-15-冠-5 Schiff 碱钴() 配合物,并进行了催化过氧化氢氧化苯酚的研究。谢斌等^[46]合成一种双核铜配合物 Cu₂(oxheel),并被作为过氧化物酶用于催化过氧化氢氧化对苯二酚的反应。研究了双核铜配合物催化对苯二酚氧化反应的机理,并建立了金属配合物催化对苯二酚氧化的动力学数学模型。向庆华等^[47]合成了钴(II)和铁(II) Schiff 碱配合物,研究了它们作为模拟过氧化物酶在缓冲溶液中以及在 3 种不同的表面活性

剂胶束中催化过氧化氢氧化苯酚的反应。结果表明,过氧化氢/配合物物质的量比和胶束微环境对金属配合物催化反应有明显影响。冯发美等^[48]合成了 Cu₂(oxheel)双核铜配合物,以它作为过氧化物酶,在缓冲溶液中及在 2 种不同的表面活性剂胶束中,进行了催化过氧化氢氧化苯酚的研究。分析了过氧化氢/催化剂摩尔比、体系温度、体系 pH 和胶束微环境对催化反应速率的影响,并对双核铜配合物催化苯酚氧化反应的机理进行了讨论。

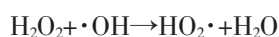
5 CWPO 的主要影响因素

5.1 温度

温度对 CWPO 法处理废水的效果有非常重要的影响。随着温度的提高,分子间的有效碰撞比较频繁,反应速率会增大,在相同时间内,TOC 及 COD 的去除率也会提高。然而,CWPO 法处理过程中的温度不宜过高,因为 H₂O₂ 在高温下更容易分解为 O₂ 和 H₂O 而使氧化能力大大降低,从而造成 H₂O₂ 的大量浪费;同时高温条件也会增加设备的投资,而 CWPO 法就是为了降低 CWAO 法所需的高温高压的苛刻条件而产生的。因此,CWPO 法一般在 50~160 °C 的温度范围内操作。

5.2 H₂O₂ 的用量

CWPO 法处理有机废水的效果与 H₂O₂ 的投加量有密切关系。当 H₂O₂ 投加量较小时,废水综合指标 COD 或 TOC 等去除率随 H₂O₂ 投加量增大而增加;当 H₂O₂ 的投加量增大到一定值时,再增大 H₂O₂ 的投加量,废水 COD 或 TOC 的去除率基本不再变化,也就是说,H₂O₂ 投加量有一最佳值。这是因为在 H₂O₂ 浓度较低时,增加 H₂O₂ 投加量,生成的·OH 量增加,反应速率逐渐增大,但幅度逐渐减小。但单纯加大 H₂O₂ 投加量,COD 去除率不会呈相对比例的增大,而在 H₂O₂ 投加量较大时,较高浓度一方面会加剧其自身分解反应,另一方面 H₂O₂ 本身就能清除·OH:



因此,H₂O₂ 的投加量有一最合适的值,要根据具体的废水的浓度和性质来确定最适宜的 H₂O₂ 用量。

5.3 催化剂的投加量

催化剂的投加量对 CWPO 法处理废水的效果也影响较大,且催化剂用量对不同指标的处理效果的影

响不一样。有研究表明,在处理活性偶氮燃料时^[34],催化剂用量对色度去除率影响不大,但是在一定范围内,COD及TOC的去除率随催化剂浓度增加而增加。当然并不是催化剂投加量越多,TOC或COD去除率就越大。同时,对非均相催化剂来说,催化剂用量越大,活性物质的浸出可能性也就越大,因此,催化剂的投加量存在一个阈值。

5.4 pH

CWPO一般在酸性条件下进行的,因为CWPO处理主要是利用H₂O₂产生的·OH的强氧化作用。因此当pH较高时,不仅会抑制·OH的产生,同时会使H₂O₂产生无效分解,降低其利用率。而对均相催化体系如Fe²⁺、Cu²⁺等,pH值过高会使Fe²⁺、Cu²⁺形成氢氧化物沉淀,从而失去催化能力。因此CWPO处理废水时一般控制pH 2~5之间,此时处理效果最好。

6 结论和展望

CWPO技术是一种有效的处理高浓度难降解有机污染废水的方法,具有重要的开发价值。该技术中所用的非均相催化剂较好地解决了均相催化剂存在的不足,是今后的研究重点。但目前研究的非均相催化剂仍存在一些缺点:如在酸性条件下,催化剂均表现出较高的催化性能,然而在中性或碱性条件下则活性不高;催化剂的活性组分在反应中仍有一定流失,多次使用后催化剂易失活等。因此今后研究的发展方向主要有:(1)研制新的或改进已有的活性组分固载方法,提高催化剂的稳定性以减少流失,研究开发新的催化剂再生方法;(2)通过研究以扩大催化剂使用的pH范围,进一步缓和CWPO处理废水的条件;(3)研制和开发新的酶品种,使其对除酚类之外的其他难降解有机物如硝基苯、氯苯等也能有效降解;(4)对反应机理进行详尽研究,加大力度对各种实际废水进行研究,找出其最佳的处理条件,为CWPO技术更广泛的工程应用及降低处理成本打下基础。

参考文献:

[1] 雷乐成,汪大群.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
[2] Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes[J].

Catal Today,1996,27:195-202.

- [3] Sotelo J L, Ovejero G, Martinez F, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a LaTi_{1-x}Cu_xO₃ perovskite catalyst [J]. *Appl Catal B: Environ*,2004,47:281-294.
[4] 梁志荣,陈琦,赵东. O₃/UV 氧化法处理电镀含氰废水的试验研究[J]. *污染防治技术*,2005,18(1):10-11.
[5] 田维,张洪林,蒋林时.光-Fenton 试剂协同 TiO₂ 对苯酚废水降解加速作用的研究[J]. *长春理工大学学报*,2006,29(2):100-103.
[6] 陈国华,欧阳秀欢,张永. Fenton 试剂对久效磷的降解实验研究[J]. *中国海洋大学学报*,2006,36(4):655-659.
[7] 陈心满,徐明芳,彭延治,等.敌百虫农药废水 Photo-Fenton 处理方法研究[J]. *水资源保护*,2006,22(5):53-56.
[8] 唐文伟,曾新平,胡中华.芬顿试剂和湿式过氧化氢氧化法处理乳化液废水研究[J]. *环境科学学报*,2006,26(8):1265-1270.
[9] 杨新萍,王世和. Fenton 试剂处理有机氯农药废水的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*,2006,7(6):60-64.
[10] 胥江河,陶长元,刘作华,等.温度对 Fenton 法催化脱色甲基橙溶液影响的研究[J]. *西南大学学报:自然科学版*,2007,29(1):69-72.
[11] 王金保,闫伟伟. UV/Fenton 法处理水中间甲酚的研究[J]. *南昌大学学报:工科版*,2006,28(3):216-219.
[12] 邹长伟,王金保,彭希珑,等. Fenton 试剂和 UV-Fenton 试剂深度处理垃圾渗滤液[J]. *江西科学*,2004,22(4):246-249.
[13] 胡克宇,朱鲁华,李坤林.阴极电 Fenton 法脱色酸性红 B 废水研究[J]. *能源与环境*,2007(1):39-41.
[14] 胡志军,李友明,陈元彩,等.电-Fenton 法预处理 CTMP 废水[J]. *造纸科学与技术*,2006,25(6):120-123.
[15] 杨润昌,周书天,罗卫玲. Fenton 试剂加硫酸处理高浓度含酚废水的研究[J]. *石油化工环境保护*,1997(2):18-21.
[16] 杨润昌,周书天,谢磊. 低压湿式催化氧化法处理偶氮染料废水[J]. *云南环境科学*,2000,19(增刊):172-174.
[17] 谢磊,杨润昌,周书天.高浓度甲基橙溶液的低压湿式催化氧化处理[J]. *环境工程*,1999,17(6):69-72.
[18] 杨润昌,周书天.高浓度难降解有机废水低压湿式催化氧化处理[J]. *环境科学*,1997,18(5):71-74.
[19] 李鱼,刘建林,董国华,等.催化湿式过氧化物法(CWPO)降解间硝基苯磺酸钠动力学研究[J]. *安全与环境学报*,2007,7(4):31-34.
[20] 张俊梅,冯惠生.不同催化剂在过氧化氢氧化苯酚反应中的催化效果[J]. *化工进展*,2004,23(6):661-663.
[21] 何蕊,奚红霞,张娇,等.沸石和活性炭为载体的 Fe²⁺和 Cu²⁺型催化剂催化氧化苯酚的比较[J]. *离子交换与吸附*,2003,19(4):289-296.

- [22] 谢光炎,肖 锦.不同金属离子存在下双氧水对难降解有机物的催化氧化[J].化工环保,1999,19(4):243-244.
- [23] 刘 琰,孙德智,李 磊.常温常压下催化湿式过氧化氢氧化工艺的研究[J].化工环保,2006,26(6):83-86.
- [24] 李万海,黄江丽,王 红,等.催化湿式氧化处理丙烯酸废水[J].吉林化工学院学报,2007,24(3):3-6.
- [25] 刘 琰,孙德智.用于染料废水CWPO处理的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及活性[J].化工学报,2006,57(10):2303-2308.
- [26] Massa P, Da nov A, Cabello F M, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ and WO_3/CeO_2 catalyst systems[J]. *Catal Comm* 2008(9):1533-1538.
- [27] Quintanilla A, Fraile A F, Casas J A, et al. Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst [J]. *J Hazard Mater*, 2007(146):582-588.
- [28] Valkaj K M, Katovic A, Zmcevic S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst [J]. *J Hazard Mater* 2007(144):663-667.
- [29] Molina R, Martinez F, Melero J A, et al. Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/ H_2O_2 process: Multivariate study by factorial design of experiments[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006(66):198-207.
- [30] Zazo J A, Casas J A, Mohedano A F, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006(65):261-268.
- [31] Molina C B, Casas J A, Zazo J A, et al. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation [J]. *Chem Eng J*, 2006(118):29-35.
- [32] Kim S-C, Lee D-K. Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes[J]. *Catal Today* 2004(97):153-158.
- [33] Melero J A, Calleja G, Martinez F, et al. Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton-like processes [J]. *Microporous Mesoporous Mater* 2004(74):11-21.
- [34] Neamtu M, Catrinescu C, Kettrup A. Effect of dealumination of iron(III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Appl Catal B: Environ* 2004(51):149-157.
- [35] Crowther N, Larachi F. Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003(46):293-305.
- [36] Valange S, Gabelica Z, Abdellaoui M, et al. Synthesis of copper bearing MFI zeolites and their activity in wet peroxide oxidation of phenol[J]. *Microporous Mesoporous Mater* 1999(30):177-185.
- [37] Barrault J, Bouchoulea C, Echachoui K, et al. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu) pillared clays[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998(15):269-274.
- [38] Carriazo J G, Guelou E, Barrault J, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays [J]. *Appl Clay Sci*, 2003(22):303-308.
- [39] Liu Y, Sun D. Effect of CeO_2 doping on catalytic activity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes[J]. *J Hazard Mater* 2007(143):448-454.
- [40] Carriazo J, Guelou E, Barrault J, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe [J]. *Water Res*, 2005(39):3891-3899.
- [41] Carriazo J G, Centeno M A, Odriozola J A, et al. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions[J]. *Appl Catal A: General* 2007(317):120-128.
- [42] 赵彬侠,白伟利,李红亚,等.催化湿式过氧化氢氧化农药废水Cu-Ni-Ce/ SiO_2 催化剂的研究[J].环境化学,2008,27(1):39-43.
- [43] 赵彬侠,王 进,张小里,等.湿式过氧化氢氧化法处理吡虫啉农药废水研究[J].安全与环境学报,2008,8(2):54-57.
- [44] 胡 伟,李慎新,李建章. Schiff 碱钴()配合物金属胶束催化过氧化氢氧化苯酚研究 [J]. 四川大学学报:自然科学版,2008,45(2):391-394.
- [45] 胡 伟,李建章. 苯并氮杂冠醚-15-冠-5 Schiff 碱钴()配合物催化过氧化氢氧化苯酚研究[J]. 化学研究与应用,2008,20(5):580-584.
- [46] 谢 斌,王 莹,李志成,等. N,N'-2 双(N-羟乙基乙二胺基)草酰胺合二铜催化过氧化氢氧化对苯二酚的动力学研究 [J]. 四川大学学报:自然科学版,2006,43(2):403-407.
- [47] 向庆华,李建章,谢家庆,等. Schiff 碱配合物催化过氧化氢氧化苯酚的动力学研究[J]. 化学研究与应用,2004,16(1):19-22.
- [48] 冯发美,胡 伟,蒋维东,等. 双核铜配合物催化过氧化氢氧化苯酚的研究[J]. 四川理工学院学报:自然科学版,2004,17(3-4):140-146.

作者简介:阳立平(1975—)男,湖南隆回人,博士,研究方向为水污染控制。

基金项目:厦门理工学院人才引进科研资助项目(YKJ10031R)

收稿日期:2011-01-16