



去除率98.1%。

湿式氧化法处理污泥具有一定优势：与厌氧消化相比，湿式氧化处理后的污泥有机质更少，无后续处理需要；与堆肥相比，湿式氧化处理周期短，占地小；与焚烧相比，无烟气处理问题，该方法在国外已有应用，国内尚处在起步阶段。垃圾渗滤液的膜浓缩液有机物浓度高，成分复杂，可生化性差。陶海祥<sup>[12]</sup>利用Ru/TiO<sub>2</sub>催化剂处理垃圾渗滤液的膜浓缩液取得了非常好的效果，反应装置连续运行240h，COD、TN去除率稳定在80%、60%，废水BOD<sub>5</sub>/COD从0.03提升到0.36，可生化性得到提升。

#### 四、Fenton法

Fenton法是在pH为2~5时，利用Fe<sup>2+</sup>催化分解H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生·OH降解污染物，生成的Fe<sup>3+</sup>可发挥混凝沉淀作用。Fenton法生成·OH的机理如下：



为减少处理成本，Fenton法常与紫外光、沉淀、活性炭、膜过滤、电化学处理等方法联用，称为类Fenton法。韩子恒<sup>[13]</sup>等研究了Fenton法去除水中三价和五价锑的过程中反应时间、pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和Fe<sup>2+</sup>对反应的影响效果，结果表明当pH=4，Fe<sup>2+</sup>为5.6mg/L，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Fe<sup>2+</sup>=2:1，反应时间40min时，三价锑和五价锑去除率分别达到75.8%、68.9%，且三价锑和五价锑最佳反应条件相同。张浩纯<sup>[14]</sup>联合Fenton法与Ca(OH)<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>沉淀法处理锂电池生产过程中的高氟废水，Fenton氧化法可将废水中有机氟化物氧化为无机氟化物，氧化后的氟离子采用Ca(OH)<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>沉淀法去除。

#### 五、O<sub>3</sub>氧化法

臭氧高级氧化技术是一种利用臭氧在水中形成氧化性更强、反应选择性较低的·OH的氧化技术。O<sub>3</sub>生成·OH主要有以下3种途径：在碱性条件下分解生成·OH，在紫外光(UV)作用下生成·OH，在金属催化剂催化下生成·OH，臭氧高级氧化技术相关研究及处理效果见表2。

表2 不同O<sub>3</sub>高级氧化技术研究及最佳反应条件下的处理效果<sup>[15-16]</sup>

氧化剂	处理对象	O <sub>3</sub> 投加量	时间 (min)	去除率 (%)
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	煤化工纳滤膜两侧废水TOC	-	72	52/54
MnOx-GAC/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	染料废水TOC	20mg/min	90	67.6
O <sub>3</sub> /UV	钢铁行业两工段反渗透浓水COD	100mL/min	60	73.3/53.8
O <sub>3</sub> /UV/过硫酸盐	含酚废水中的苯酚	10mg/min	15	98.78
O <sub>3</sub> /铁锰双金属催化剂	邻二甲苯	-	180	100

#### 六、电化学氧化法

电化学氧化法原理是在外加电场下，通过具有催化活性的电极材料，在电极反应过程中产生·OH分解有机物。根据氧化机理可分为阳极氧化、阴极还原和阴阳两极协同作用三种形式。电极有碳素电极、金属电极、金属氧化物涂层电极、金刚石电极、三维电极等多种。

李天成<sup>[17]</sup>等采用SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti复合电极处理有机废水，SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ti掺杂电极能将废水中持久性有机污染物能耗比降到30kWh·(kg COD)<sup>-1</sup>~50kWh·(kg COD)<sup>-1</sup>。曾晓岚<sup>[18]</sup>等利用三级反应器处理滇池流域某净水厂超细格栅出水，反应器第一级起沉淀调节作用；第二级以镁板做阳极，以不锈钢板做阴极，用于除磷；第三级阴极阳极均采用石墨板，用于脱氮。结果表明反应器对COD和TP去除效果较好，在第三级添加NaCl后，脱氮效果有大幅提升。侯海盟<sup>[19]</sup>以掺硼金刚石电极(BBD电极)的电化学反应器处理汽车配件厂乳化液废水，电解质采用过硫酸钠，该技术对COD、石油类去除率达到99%，氨氮去除率达到95%。

#### 七、超声氧化法

超声氧化法原理是利用超声波辐射溶液，使溶液

产生超声空化，在溶液中形成局部高温高压，生成·OH和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，快速降解有机污染物。单独超声氧化处理成本高，对亲水性、难挥发的有机物处理效果差，常与Fenton、O<sub>3</sub>、电化学、过硫酸盐、光催化氧化等其他技术联用。

任百祥<sup>[20]</sup>将超声与Fenton联用处理中药废水，COD去除效果极好，去除率可达90%。安太成<sup>[21]</sup>采用超声与纳米TiO<sub>2</sub>光催化联用降解活性染料，反应150min时活性艳橙水溶液完全分解，COD去除率达到87.5%，90min时脱色率达到100%。张祺<sup>[22]</sup>研究了超声/电氧化/过硫酸盐反应体系对水中抗生素的降解，超声波提升了电活化过硫酸盐氧化性，超声功率100W，电极电压4V，反应温度40℃，pH=3.0时，反应2h，四环素、土霉素、诺氟沙星去除率分别达到71.45%、58.4%、50.7%。

#### 八、超临界水氧化法

超临界水氧化技术以水为介质，利用在超临界条件下不存在气液界面传质阻力来提高反应速率并进行氧化。姜伟立<sup>[23]</sup>对吡啶溶液进行超临界水氧化处理，随吡啶浓度、反应温度、氧化系数、反应时间的增加，TOC去除率逐步升高。在超临界水氧化下吡啶先转化为氨氮和硝酸盐氮，再转化成氮气。闫泽<sup>[24]</sup>采用超临界水降

解废水中的对叔丁基邻苯二酚,结果表明超临界水氧化法对不同浓度的含酚废水均有很好的降解效果,并优选出最佳反应温度和压力。张春雨<sup>[25]</sup>以Ir-Ta/堇青石复合催化剂和超临界水氧化法处理某焦化厂废水,研究表明催化剂明显提升了COD的去除率,随反应温度、反应压力、反应时间的增加,COD和氨氮去除率均有提高。

### 九、结语

高级氧化技术在水处理、污泥处理、垃圾渗滤液处理等多个领域具有很好的前景。目前国内多种高级氧化技术的产业化、规模化应用较少。今后的研究的方向不只在催化剂的选择、污染物降解机理研究、反应条件优选,还应考虑如何降低反应成本,将合理可行的高级氧化技术进行工程化应用推广。随着科技水平的不断提高,污染物排放限制更加严格,高级氧化技术将会有更加广泛的应用前景。

### 参考文献

[1] Glaze W H, KANG J W. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, 28 (11): 1580-1587.

[2] Neppolian B, Celik E, Choi H. Photochemical oxidation of arsenic (III) to arsenic (V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (16): 6179-6184.

[3] Du J, Bao J, Liu Y, et al. Efficient activation of peroxy monosulfate by magnetic Mn-MGO for degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 150.

[4] 徐朋飞, 郭怡秦, 王光辉, 等. 紫外活化过硫酸盐对甲基橙脱色处理实验研究[J]. *环境工程*. 2017, 35 (11): 58-61.

[5] 朱思瑞, 高乃云, 鲁仙, 等. 热激活过硫酸盐氧化降解水中双酚A[J]. *中国环境科学*. 2017, 37 (1): 188-194.

[6] 刘占孟, 占鹏, 李静, 聂发辉, 王中彦. 零价铁活化过硫酸盐处理渗滤液生化尾水[J]. *中国给水排水*. 2016, 32 (9): 112-115.

[7] 李炳智, 朱江. 超声活化过硫酸盐氧化降解水溶液中的全氟辛酸磺酸盐[J]. *农业环境科学学报*. 2019, 38 (4): 912-920.

[8] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-40.

[9] 刘宝河, 王智, 李政辉, 等. TiO<sub>2</sub>/MWCNTs光催化氧化法深度处理焦化废水生化尾水[J]. *环境科学与技*

术. 2022, 45 (1): 92-100.

[10] 王炼, 陈利芳, 何习宝, 等. 活性炭吸附耦合光催化氧化技术资源化处理染料废水[J]. *印染*. 2022, 11: 33-36.

[11] 华庆亮, 陈瑜, 张寿通. 丁烯醛生产废水湿式催化氧化处理技术研究[J]. *大连交通大学学报*. 2020, 41 (3): 68-70.

[12] 陶海祥, 毛兵, 江海云, 等. Ru/TiO<sub>2</sub>湿式催化氧化降解垃圾渗滤液膜浓缩液[J]. *工业水处理*. 2021, 41 (9): 111-116.

[13] 韩子恒, 白仁碧, 贾祥苓, 等. Fenton法对水中Sb(III)和Sb(V)的去除研究[J]. *中国给水排水*. 2022, 38 (23): 109-115.

[14] 张浩纯. Fenton氧化法与Ca(OH)<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>沉淀法联合处理锂电池高氟废水的应用研究[J]. *中国资源综合利用*. 2022, 40 (12): 198-200.

[15] 刘雪莲, 孙思涵, 徐朝萌, 等. UV/O<sub>3</sub>耦合氧化处理钢铁行业反渗透浓水[J]. *工业水处理*. 2021, 41 (8): 87-91.

[16] 陈李春, 刘佩希, 朱燕群, 等. 臭氧耦合双金属催化剂共同氧化NO和VOC的研究[J]. *能源工程*. 2022, 4: 43-47.

[17] 李天成, 朴香兰, 朱慎林. 电化学氧化技术去除废水中的持久性有机污染物[J]. *化学工业与工程*, 2004, 21 (4): 268-271.

[18] 曾晓岚, 尹嘉豪, 陈亮, 等. 电化学工艺处理滇池流域农业面源污染[J]. *中国给水排水*, 2022, 38 (13): 105-110.

[19] 侯海盟, 祁国恕, 李宝磊. BDD电极电化学氧化工艺处理乳化液废水[J]. *中国给水排水*, 2022, 38 (19): 82-85.

[20] 任百祥, 杨春维. 超声-Fenton氧化法处理中药废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2012, 32 (8): 59-62.

[21] 安太成, 顾浩飞, 陈卫国, 等. 超声协同纳米TiO<sub>2</sub>光催化降解活性染料的初步研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2001, 40 (5): 131-132.

[22] 张祺. 超声强化电活化过硫酸盐去除水中抗生菌素的研究[D]. 华中科技大学, 2016.

[23] 姜伟立, 公彦猛, 舒胜, 等. 吡啶的超临界水氧化处理实验研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41 (3): 35-39.

[24] 闫泽, 张敏卿, 韩优, 张金利. 超临界水氧化法降解废水中的对叔丁基邻苯二酚[J]. *化学工程*, 2016, 44 (5): 70-78.

[25] 张春雨, 王黎, 李钰琦, 等. 催化超临界水氧化处理焦化废水[J]. *应用化工*, 2020, 49 (6): 1463-1467.