

高级氧化技术在工业废水深度处理中的效能优化研究

何媛¹ 黄德毅^{2*} 李晓凡¹

1. 山东省济南生态环境监测中心; 2. 山东省环科院环境检测有限公司

摘要: 高级氧化技术 (AOPs) 生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等强氧化物质, 羟基自由基能分解各种有机污染物, 最终转化为二氧化碳和水。这些技术适用于工业废水、新型污染物和难分解有机物的处理, 可用于多种污染环境。本文介绍 Fenton 氧化、臭氧氧化、光催化氧化等技术, 说明它们如何工作、实际应用案例以及改进方式。通过改变催化剂成分 (如添加金属)、使用载体材料 (如活性炭)、设计催化剂结构 (如多孔形状), 能提高催化剂的效率、稳定性和重复使用次数, 从而降低废水处理成本。

关键词: 工业废水; Fenton 氧化; 臭氧氧化; 光催化氧化

工业废水是水污染的主要来源。这些废水成分复杂、毒性强、很难分解, 普通处理方法无法达到现在的严格排放要求。比如化工、制药、印染行业废水中含有苯类物质、含氯有机物、多环芳烃等难分解污染物, 普通生物处理方法对这些污染物的分解效率通常不到 30%, 处理时间也很长, 还会产生大量污泥^[1]。高级氧化技术 (AOPs) 能把有机物完全分解成二氧化碳和水, 或者变成毒性更低、容易分解的小分子物质。AOPs 的 COD 去除率超过 90%, 苯系物去除率超过 95%, 并且运行成本较低。其组合工艺提升 COD 去除率到 85% ~ 95%, 并降低处理成本。AOPs 的不同技术类型主要有 Fenton 法、臭氧氧化等, 以及它们的应用范围。AOPs 氧化能力强, 反应快, 不会造成二次污染^[2-4], 在工业废水处理中很有用。相较于传统工艺, AOPs 具有两

大核心优势。可处理 COD 500 ~ 5000 mg/L 的高浓度废水, 对新兴污染物 (抗生素、全氟化合物) 去除率超 90%; 无有毒污泥排放, 反应副产物主要为 CO_2 和 H_2O 。

1 典型高级氧化技术及其应用

1.1 Fenton 氧化技术

Fenton 氧化技术使用 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$, 然后分解有机污染物。这种技术操作简单、成本低, 常用于印染、造纸、制药废水处理。处理效果和 H_2O_2 用量、有机物含量、温度、 Fe^{2+} 浓度、pH 值有关^[5]。Bianco 等人^[6] 用试验找到处理工业废水的最佳条件, 发现 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的用量与废水 COD 浓度直接相关。杨乐^[7] 用纳米 Fe_3O_4 材料, 用 HA 和 DMSA 改成两种催化剂, 通过试验调整条件, 发现改性的催化剂能重复使用多次。

1.2 臭氧氧化技术

臭氧氧化技术利用臭氧直接分解污染物, 或者生成 $\cdot\text{OH}$ 间接分解污染物。这种方法氧化能力强、无污染,

适合处理含酚类、氰化物、染料的废水。倪常彪^[8] 用 $\text{PEC}/\text{O}_3\text{-MABR}$ 系统处理化工废水的 $\text{NH}_3\text{-N}$, 研究电压、pH 值、臭氧流量对处理效果的影响, 如图 1 所示。当电压和 pH 值升高时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率提高, 因为电解和光催化作用增强。臭氧流量增加时, 初期处理效果提升, 但后期效果接近。当电压 30 V、pH 值 7、臭氧流量 0.5 atm N/min 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 161.9%。

图 1a~ 图 1d 分别为不同电压、酸碱度、 O_3 流量与光 - 电催化、光催化、电催化、臭氧、光 - 电 / 臭氧氧化过程各部分高级氧化工艺的催化过程。

1.3 光催化氧化技术

光催化氧化技术利用光催化剂在光照下产生电子和空穴, 然后生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质分解污染物。这种方法反应条件简单、能耗低, 适合处理难分解的有机物。

光催化 - 自芬顿体系将芬顿法和光催化法结合, 用铁材料帮助生成更多 $\cdot\text{OH}$, 提高分解效率。类石墨氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 能吸收可见光、稳定性好、

基金项目: 本文来源于国家自然科学基金项目 (项目编号: RZ1900002770) 和国家自然科学基金 (项目编号: RH2200000921)。

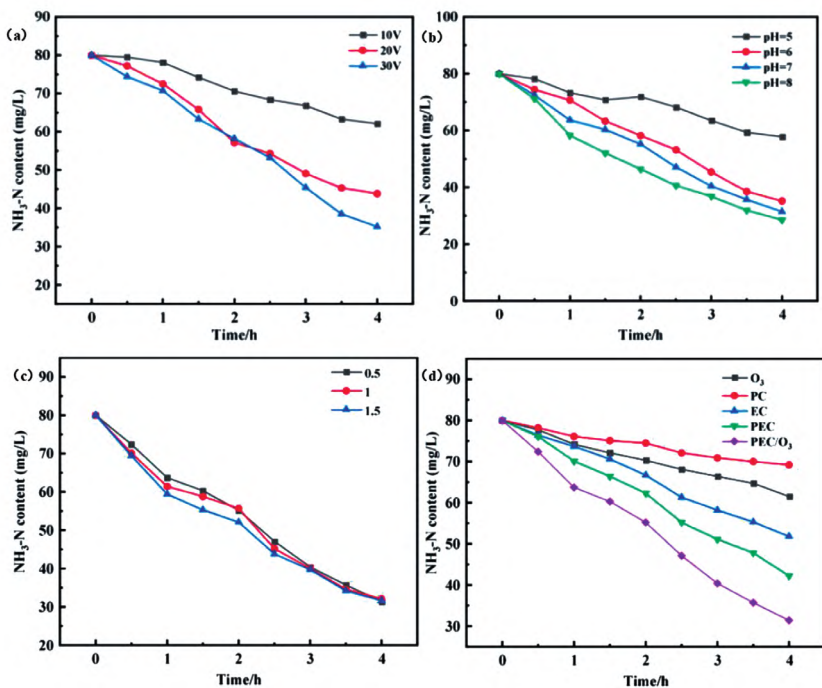


图1 不同条件下对化工废水的NH₃-N去除效果

容易生产，常用于污染物分解、杀菌和制H₂O₂。通过改变g-C₃N₄的形状、添加缺陷或混入其他元素，可以增强其生成H₂O₂的能力，再用改进后的材料构建光催化-自芬顿体系，高效分解污染物^[9,10]。用混凝法和光催化法联合处理染料废水，既能快速脱色，又能减少污泥量，对印染废水处理有帮助^[11]。周希同^[12]用钨和石墨烯材料改进含氧空位的BiO₂-X光催化剂，试验显示改进后的材料能更好地分离电子和空穴，提高分解硝基苯酚的效率和重复使用次数。黄决^[13]用5-磺基水杨酸改进纳米TiO₂催化剂，增强可见光吸收和·OH产量，对甲基紫和硝基苯酚的去除率超过90%，为废水处理提供新思路。催化剂的氧结合能力由导带(CB)中可用的电子数量决定，如图2所示。污染物中的电子转移到空穴可以直接破坏有机物，或通过生成氧化物物质间接分解。水中存在的Cl⁻、HCO₃⁻等物质也能被还原生成自由基，帮助分解污染物^[14]。光催化剂吸收光后，价带(VB)电子跃迁到导带(CB)，形成电子和空穴。这些电子和空穴在

材料内部电场或结构界面作用下分开，移动到催化剂表面。电子将H⁺还原为H₂，空穴将水氧化为O₂，产生的气体从表面脱离。整个过程效率取决于电子和空穴的分离效果、移动速度以及表面反应速度。导带位置需要比H⁺/H₂

电位(0 V)低，价带位置需要比O₂/H₂O电位(1.23 V)高。

1.4 高级氧化技术应用与不足

高级氧化技术(AOPs)能分解工业废水和新型污染物，可用于水、土壤和空气中的有机物分解。它通过生成·OH等强氧化物物质，将污染物变成二氧化碳和水，不会污染环境。但这种方法成本高，可能产生有害副产物，对pH值要求严格，催化剂容易失效或难回收，水质复杂时效果也会变差。表1列出了解决这些问题的方法和效果。

2 高级氧化技术效能优化策略

2.1 反应条件优化

Fenton技术中，pH值影响反应效果。当pH值在2~4时，Fe²⁺能溶解并催化H₂O₂生成·OH，同时减少H₂O₂的分解^[16]。如果pH值超过4，铁离子变成沉淀，无法催化反应，H₂O₂分解过快。如果pH值低于2，大量H⁺会与H₂O₂结合，阻止Fe²⁺反应，Fe³⁺也无法变回Fe²⁺，反应停止^[17]。温度、反应时间、H₂O₂和Fe²⁺用量也影响效果，

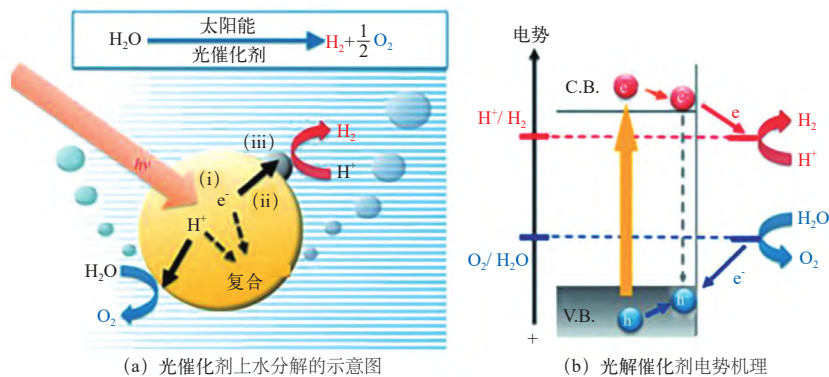


图2 光催化剂光活化^[15]

表1 技术瓶颈与解决方案

瓶颈问题	创新对策	实施效果
高运行成本	开发非均相催化剂 (如CoFe ₂ O ₄ /rGO)	减少药剂消耗 30%~50%
宽pH值适用范围窄	构建pH自调节体系 (如Fe ₃ O ₄ @CaCO ₃ 微球)	有效pH值范围扩展至 2~10
复杂水质干扰	耦合膜分离预处理 (NF/RO去除盐分和悬浮物)	氧化剂需求降低40%
规模化应用难度大	模块化反应器设计 (标准化集装箱式处理单元)	建设周期缩短60%

温度升高会加快反应，但温度太高会导致 H_2O_2 分解或催化剂失效；反应时间不能太短也不能太长， H_2O_2 或 Fe^{2+} 太多会产生其他反应，降低处理效率。

2.2 催化剂性能优化

催化剂性能优化对提升高级氧化技术效果很重要。研究发现，改变催化剂的成分、添加载体材料、调整结构形状，可以提高催化剂的活性、电子传递能力和抗干扰性。金属（如 Fe、Co）和非金属（如 N、S）一起使用效果更好。例如，Fe 加入 TiO_2 后，材料结构改变（带隙从 3.2 eV 降到 2.8 eV）^[17]，罗丹明 B 在可见光下的分解效率提高 1.25 倍^[18]。用 N 改进石墨烯负载的 Fe_3O_4 催化剂，表面缺陷增多，四环素分解速度达到 0.28 min^{-1} ，比未改进的催化剂快 3 倍。N 掺杂的 TiO_2 薄膜带隙从 3.28 eV 降到 2.65 eV，光催化效果明显增强。用活性炭等大表面积材料负载 Fe^0 纳米颗粒，苯酚分解效率从 50% 提高到 85%，重复使用 10 次后效率下降不到 8%。用 Pt 和 TiO_2 材料结合，因为电子分离更好，甲醛分解效率提高 46%，催化剂性能应用效果对比见表 2。

通过改变材料形状提升性能。多孔 CeO_2 纳米球的表面积达到 $150\text{ m}^2/\text{g}$ （是普通材料的三倍），苯酚的去除率达到 90%。因为吸附和催化共同作用。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳材料在 pH 值等于 3 时，铁溶解量不到 1%，解决了传统芬顿催化剂在酸中失效的问题。实际应用显示，改进后的催化剂处理印染废水时，双酚 A 在 60 min 内分解 98%。处理电镀废水时，能同时去除 90% 以上的 Cr(VI) 和苯酚。

2.3 污染物特性影响

污染物的性质直接影响高级氧化技术（AOPs）的处理效果。污染物的分子结构起关键作用：含供电子基团（-OH、-NH₂）的有机物（如苯酚）比含吸电子基团（-NO₂、-Cl）的污染物

表 2 催化剂性能应用效果对比			
污染物类型	优化策略	处理效果	应用场景
染料废水（RhB）	Fe-TiO ₂ 掺杂	90% 降解（可见光，2 h）	印染行业废水
抗生素（四环素）	N 掺杂 Fe ₃ O ₄ / 石墨烯	95% 去除（30 min, PMS 体系）	医疗废水
难降解有机物	Co-Mn 共掺杂 CeO ₂	98% 矿化（60 min）	化工废水
重金属-有机物复合污染	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 核壳结构	同步去除 Cr(VI)（95%）和苯酚（90%）	电镀 / 冶金废水

（如氯苯）分解更快。例如，在 Fe^{2+} /PMS 体系中，苯酚的分解速度（ 0.32 min^{-1} ）是氯苯（ 0.07 min^{-1} ）的 4.6 倍。结构复杂或分子量大的污染物（如多环芳烃）因体积大、难移动，分解效率下降。污染物浓度也有影响：浓度低于 50 mg/L 时，浓度越高分解越快；但超过 200 mg/L 时，自由基被大量消耗或催化剂被覆盖，效率反而降低。比如四环素浓度从 50 mg/L 升到 300 mg/L 时，UV/ TiO_2 处理的分解效率从 92% 降到 68%。实际废水中其他物质会干扰反应： Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成活性弱的 ClO^- （反应速度 $4.3 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ），使双酚 A 分解效率减少 40%。腐殖酸抢占催化剂表面位置，阿特拉津分解效率从 85% 降到 52%。酸性条件（pH 值 = 3）中 H^+ 过多会破坏 H_2O_2 ，减少 $\cdot\text{OH}$ 生成。对于难溶于水的污染物（如多氯联苯），需要先用表面活性剂或吸附剂处理，帮助其分散后再分解。

3 结论与展望

高级氧化技术（AOPs）能分解有机物，通过生成 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化物质将污染物变成二氧化碳和水。Fenton 法、臭氧法、光催化法等处理工业废水和新型污染物效果好。但 AOPs 存在成本高、可能产生有害物质、对 pH 值敏感、催化剂容易失效或难回收，水质复杂时效果差。通过改变材料成分（如添加金属）、使用载体材料（如活性炭）、调整催化剂形状（如多孔结构），可以提高催化剂的活性和重复使用能力。未来需要研究更好的催化剂、改进工艺、开发组合技术，降低成本，适应

不同 pH 值条件，减少水质干扰，提升催化剂的稳定性和回收率。

参考文献

[1] 林宝春.高级氧化技术在难降解有机废水中的应用前景分析[J].广东化工, 2024, 51(15):119-120.

[2] 李伟.煤气化污水高效处理及回用技术研究[J].工业用水与废水, 2024, 55(6):76-79.

[3] MADHUMITA M, SUJIT S.Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. [J].Environmental science and pollution research international,2022,30(10):25477-25505.

[4] QIANQIAN Z, BING W, BIN G, et al.Roles and mechanisms of carbonaceous materials in advanced oxidation coupling processes for degradation organic pollutants in wastewater: a review[J].Biochar, 2023, 5(1):86.

[5] GUEDES M A, MADEIRA M L, BOAVENTURA A R, et al.Fenton oxidation of cork cooking wastewater overall kinetic analysis[J].Water research: A journal of the international water association, 2003, 37(13):3061-3069.

[6] BIANCO B, MICHELIS D I, VEGLIÒ F. Fenton treatment of complex industrial wastewater:

- Optimization of process conditions by surface response method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2-3): 1733-1738.
- [7] 杨乐. 纳米 Fe_3O_4 类Fenton工艺深度处理焦化废水效能及参数优化[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [8] 倪常彪. 光—电/臭氧高级氧化耦合曝气生物膜反应器工艺对化工废水的处理效果研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2024.
- [9] 王斐. 类石墨相氮化碳基光催化-自芬顿体系的构建及其在去除有机危害物中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [10] 陈江耀, 张德林, 李建军, 等. 光催化与生物技术联用工艺处理油漆废气中试研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1389-1393.
- [11] 刘叶凤, 孙奎, 黄廷洪, 等. 构型限制Co-P催化剂的设计合成及对亚甲基蓝的光催化降解[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 231-237.
- [12] 周希同. 基于 $\text{BiO}_2\text{-x}$ 的复合半导体光催化剂的制备及其光催化降解性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2020.
- [13] 黄决. 表面修饰纳米 TiO_2 光催化降解有机废水研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [14] NELSON K, MECHACA, SAMUEL M H, et al. Recent Trends in the Application of Photocatalytic Membranes in Removal of Emerging Organic Contaminants in Wastewater[J]. Processes, 2025, 13(1): 163.
- [15] ABE RYU. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010, 11(4): 179-209.
- [16] MASOUMI Z, SHOKOHI R, ATASHZABAN Z, et al. Stabilization of Excess Sludge From Poultry Slaughterhouse Wastewater Treatment Plant by the Fenton Process[J]. Avicenna Journal of Environmental Health Engineering, 2015, 2(1): e3239.
- [17] 李珏秀, 雷新睿, 赵锐, 等. 锰氧化物用于催化氧化挥发性有机物的研究进展[J]. 中原工学院学报, 2024, 35(4): 57-68.
- [18] BUI S T T, SEUL H C, YOUNG S O, et al. Iron-doped ZnO as a support for Pt-based catalysts to improve activity and stability: enhancement of metal-support interaction by the doping effect[J]. RSC Advances, 2018, 8(38): 21528-21533.

(上接第29页)

3 工程应用案例

在某单位 10 000 kt/a 石化园区固体废物处理的工程设计中, 拟建设在平原、表层土壤较厚的地区, 土层防渗层一般, 为增大容量工程设计按半地下托盘式。

本工程所产固体废弃物 8 000 t/a, 固体废物压实后密度为 1.0 t/m^3 , 根据式 (2) ~ 式 (4) 得到总堆埋容积 V_a 为 $12 \times 10^4 \text{ m}^3$, 有效堆埋容积 V_o 为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3$, 由式 (5) 得到使用年限为 15 年, 总覆盖量 V_f 为 $1.2 \times 10^4 \text{ m}^3$, 由式 (2) 计算所需占地面积为 $16\,282.08 \text{ m}^2$, 不包含设备费、营运费及征地费用, 估算 968.7 元/ m^2 , 建设一套规模为 8 000 t/a 固体危险废物填埋场工程总投资 1 亿元人民币以上。

4 结语

通过对固体废物填埋场工程设计的研究, 确定了关键的工程设计参数, 运

用设计的案例验证了本文给定的各种模型参数的相互关系。采用固化/稳定化技术处理工业园区危险固体废物的填埋处理方法, 提出阶段覆盖解决渗滤液在流经地表土壤植物系统时充分净化方案, 使渗滤液得到有效处理。工程解决方案的模型参数符合各项规范标准, 达到 HSE 设计的合规性要求。本成果可供石化工业园区填埋场工程设计提供可靠的解决方案和工程设计参考价值。

参考文献:

- [1] 赵由才. 实用环境工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 边炳鑫, 张鸿波, 赵由才. 固体废物预处理与分选技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] 国家环境保护总局科技标准司. 危险废物填埋污染控制标准: GB 18598—2001 [S]. 北京: 中国环境科

学出版社, 2001.

- [4] 生态环境部固体废物与化学品司法规与标准司. 危险废物贮存污染控制标准: GB 18597—2001 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [5] ZHAO YOUCAI, STANFORTH R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium[J]. Journal of hazardous materials, 2000, 80(1/2/3): 223-240.
- [6] LIN MIN, ZHAO YOUCAI. Filtration improvement of zinc sludge by using unconventional alkalization sequences[J]. Journal of environmental sciences, 2000, 12(1): 63-67.
- [7] 国家环境保护总局科技标准司. 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准: GB 18599—2001 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.