

# 化学氧化法在工业废水处理中的应用

## Application of Chemical Oxidation Technology in the Treatment of Industrial Wastewater

任少斌

(赤峰市德润排水有限责任公司, 内蒙古 赤峰 024000)

**摘要:**随着城市工业的发展,工业废水的排放量逐年增大,危害日益严重。在工业废水的处理过程中,化学氧化法展现出了其独特的优势,取得了较为理想的处理效果。本文通过对几种常见的化学氧化法的介绍,希望能够对化学氧化法的研究、应用和发展起到一定的作用。

**关键词:**化学氧化法;工业废水;臭氧氧化法;Fenton 氧化法

【DOI】10.12231/j.issn.1000-8772.2021.05.192

当今社会现代化工业飞速发展,制药、焦化、印染、印刷、化工等行业,在生产过程中都不可避免地会产生各种各样的工业废水,且排放量逐年增加。

来自于各行各业工业厂家生产过程之中的工业废水,包括工业生产过程中产生的废水、污水和废液,其中含有随水流失的工业生产用料、中间产物和产品以及生产过程中产生的污染物。若不经处理直接排放进入水体,必将对水体造成严重污染,使生态环境遭到破坏,并会威胁人类的健康和生命安全。因此,对于保护环境来说,工业废水的处理比城市污水的处理更为重要。

### 1 不同工业废水的危害及其特点

工业废水主要来自于各工业厂家生产过程之中,污染物因其排放厂家的行业和产品不同而有很大差异。即便是相同的行业和产品,也随着工艺、设备和管理水平的不同而有所差异。下面就对制药废水、印刷废水、染料废水和化工废水的危害和特点做简要介绍。制药废水主要包括抗生素生产废水、合成药物生产废水、中成药生产废水以及各类制剂生产过程中的洗涤和冲洗废水。因药物产品不同、生产工艺不同而差异较大,而且制药厂家通常是采用间歇生产,产品的种类变化较大,造成了废水的水质、水量及污染物的种类变化较大,属于较难处理的高浓度有机污废水之一。其特点是成分复杂,有机污染物种类多、浓度高,  $COD_{Cr}$  值和  $BOD_5$  值高且波动性大,废水的  $BOD_5/COD_{Cr}$  值差异较大,  $NH_3-N$  浓度高,色度深,毒性大和悬浮物浓度高。

印刷废水水量相对较少,但  $COD_{Cr}$  值非常高,而且还有一定量的悬浮物、细菌和溶解性物质,浊度和色度较高,并含有大量的丙烯酸类大分子团污染物,对微生物有一定的毒性作用,如果不经过处理直接排入城市排水管网进入到污水处理厂,会对污水生物处理工艺产生极大的影响,破坏生物处理系统。

染料废水中含有酸、碱、盐、卤素、烃、胺类、硝基化合物和染料及其中间产物等物质,有的还含有吡啶、氰、酚、联苯胺以及重金属汞、镉、铬等。并且该类废水具有水量大、成分复杂、有机污染物浓度高,可生化性差、色度深、难降解等特点。

化工废水主要来自石油化工工业、煤炭化工工业、酸碱工业、化肥工业、塑料工业、橡胶工业等生产过程中排出的生产废水。化工废水排放量大、成分复杂,有机物浓度较高,在很大程度上增加了废水的处理难度。化工废水中有些含有如氰、酚、砷、汞、镉或铅等有毒或剧毒的物质,在一定的浓度下,对生物和微生物会产生毒性影响。有些则含有无机酸、无机碱类等刺激性、腐蚀性的物质。另外, pH 值不稳定,对生物、建筑物及农作物都有极大的危害。植物营养性污染物质较多,易造成水体的富营养化。另外,造纸、焦化、印染和屠宰等行业排放的工业废水的危害也较为严重。

工业废水虽然来源不同,但是普遍具有污染物成分复杂、有机污染物浓度高、可生化性差、色度深且多变甚至有生物毒性等特点。不论是单独对工业废水进行处理,还是处理混入了不同种类、浓度工业废水的城市污水,以常规的生物处理法,都很难取得较好的处理效果,还有可能造成生物处理系统的崩溃。不过,化学氧化法却在工业废水的处理中表现出其特有的优势,从而在工业废水处理领域得到广泛的应用。

### 2 化学氧化法在工业废水处理中的应用

#### 2.1 化学氧化法的作用机理

化学氧化法是利用臭氧、氯和 Fenton 试剂等物质的氧化性与水中污染物发生氧化还原反应,使污染物形成简单的有机物或稳定的无机物,从而使污水得以净化的一种污水处理方法。

#### 2.2 化学氧化法的分类

常用的化学氧化法根据所用氧化剂的种类,可分为臭氧氧化

法、氯化法、Fenton 氧化法、光催化氧化法、湿式氧化法等;根据技术发展的进展可以分为传统氧化法和高新技术氧化法。下面就对其中的臭氧氧化法和 Fenton 氧化法处理技术做一下介绍。

### 3 臭氧氧化法

#### 3.1 臭氧氧化法的作用机理

臭氧在水中有较高的氧化还原电位,利用臭氧和臭氧分解产生氧化性更强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),与水中有机污染物反应,使其不饱和的有机分子结构破裂而发生分解,形成简单的有机物或稳定的无机物。对于大多数含有非生化降解类有机物的工业废水的处理而言,臭氧氧化法能获得良好的处理效果,且臭氧氧化不产生污泥和二次污染,有一定的工业应用前景。

#### 3.2 臭氧氧化法的分类和特点

##### 3.2.1 臭氧氧化法

传统的臭氧氧化法即是向水中投加臭氧,使臭氧和水中的污染物发生反应。但是在实际运行中却发现,因臭氧的自身特点,如果单纯使用臭氧进行反应,存在臭氧利用率低,处理成本高的缺点。所以,将传统的臭氧氧化法配合其它技术使用,形成新型的臭氧氧化技术,达到既能提高处理效率又可减少臭氧的投加量,降低处理成本的目的。

##### 3.2.2 混凝-臭氧氧化法

这种工艺是将混凝澄清法与臭氧氧化法有机的结合在一起。在实际运行中,当悬浮物和胶体物质大量存在的情况下,向水中直接投加臭氧,悬浮物和胶体物质会与臭氧发生反应,造成臭氧的额外消耗,从而影响处理效果。若前期通过混凝,去除水中的悬浮物和胶体物质,后期在臭氧发生作用时,则可以在保证处理效果的前提下,减少臭氧的投加量。

##### 3.2.3 生物活性炭(BAC)法

生物活性炭法是一种将臭氧氧化、活性炭吸附和生物化学处理相结合的工艺。原水经过臭氧氧化预处理后,将大分子有机物分解成小分子有机物,同时,由于供氧充分,好氧微生物在活性炭表面生长繁殖形成生物膜,有机物在被活性炭吸附后,为生物膜所降解。其它的复合型臭氧氧化处理技术还有臭氧-双氧水联合氧化法、光催化臭氧氧化法、臭氧-电解法、臭氧-辐射法等,其处理效果均优于传统臭氧氧化法。

### 4 Fenton 氧化法

#### 4.1 Fenton 氧化法的作用机理

Fenton 氧化法又称深度氧化技术,其实质是使用亚铁盐和过氧化氢组合而成的 Fenton 试剂, $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),而羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )可与大多数有机物发生反应使其降解。

#### 4.2 Fenton 氧化法的分类和特点

##### 4.2.1 普通 Fenton 氧化法

普通 Fenton 氧化法在生产过程中使用 Fenton 试剂,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下分解产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),它将有机物氧化分解成小分子物质。同时, $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  产生混凝沉淀,从而去除大量有机物。由此可见,Fenton 试剂在工业废水的处理中同时具备了氧化和混凝作用。并且 Fenton 试剂在黑暗中就能够降解有机物,节省了设备投资,缺点是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率较低,不能与有机物充分反应。

##### 4.2.2 光 Fenton 氧化法

光 Fenton 氧化法包括 UV/Fenton 法和 UV-vis/草酸铁络合物/ $\text{H}_2\text{O}_2$  法。

其中 UV/Fenton 法又被称为光助 Fenton 法,是普通 Fenton 法与 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  两种处理技术的结合。与该两种系统相比,当有光辐射(如紫外光、可见光)时,Fenton 试剂氧化性能将得到很大的改善,可大大降低  $\text{Fe}^{2+}$  的使用量,提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率。但是 UV/Fenton 法一般只适用于处理中低浓度的有机废水。

而与 UV/Fenton 法相比,UV-vis/草酸铁络合物/ $\text{H}_2\text{O}_2$  法在 UV/

Fenton 系统中加入光化学活性较高的物质——草酸铁络合物,能够有效提高对紫外线和可见光的利用效果,进一步节省  $\text{H}_2\text{O}_2$  的使用量,并可以用于处理高浓度有机废水。

#### 4.2.3 电 Fenton 氧化法

电 Fenton 法是利用电化学反应产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  作为 Fenton 试剂的持续来源,这种处理技术可在使用过程中自发产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并且除羟基自由基的氧化作用外,还有阳极氧化、电吸附等多种促使有机物降解的因素,在一定程度上,促进了有机物的氧化分解。由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的成本远高于  $\text{Fe}^{2+}$ ,所以通过电化学法将自发产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的机制引入 Fenton 体系具有很大的实际应用意义。

电 Fenton 法包括 EF-Fenton 法、EF-Feox 法、FSR 法和 EF-Fere 法。

### 5 结束语

在处理工业废水时,化学氧化法表现出了其它常规污水处理技术所无法比拟的优点,至今已成功运用于多种工业废水的处理。当然,通过工程实践也证明了,因为工业废水水质的特殊性,传统的化学氧化方法单纯的使用如臭氧、Fenton 试剂和含氯物质等氧化剂对工业废水的处理效率还有待于提高,如一味追求提高处理效率往往会造成药剂的浪费,从而造成运行成本过高。

而根据实际情况,与催化剂、光辐射或电化学作用等其他处理方法配合使用,组成新型的化学氧化处理工艺,各种方法针对各自的适用范围,取长补短,相互补充,所取得的处理效果往往大于单独使用一种方法所能达到的效果。这就在一定程度上,促进了光催化氧化法,超临界水氧化法和电化学氧化法等新型化学氧化技术的出现和发展。

相信随着对各种氧化剂氧化反应机理研究的深入和在工程实践中的广泛应用,化学氧化法在工业废水处理领域中必将取得更大的创新和发展。

#### 参考文献

- [1]尚红卫.臭氧氧化技术在水处理中的应用研究[J].煤炭技术,2011(06).
- [2]许正,等.臭氧氧化法处理印染废水[J].四川环境,1999(1):8.
- [3]徐向荣,王文华,李华斌.Fenton 试剂与染料溶液的反应[J].环境科学,1999,20(3):72-74.
- [4]刘勇弟,王华星,朱亚新.Fenton 试剂氧化偶合混凝法处理含酚废水的机理研究[J].中国环境科学,1994,14(5):341-345.
- [5]张自杰,林荣忱,金儒霖.排水工程(下册,第4版)[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.
- [6]王小文.水污染控制工程.北京:煤炭工业出版社,2002.

作者简介:任少斌,工作单位:赤峰市德润排水有限责任公司,职称:环境工程工程师。