微波液相放电氧化难生物降解有机废水*

张桂泉[1] 吴 军[1] 杨 耕[2] 高飞琼[1]

(1.成都科衡环保技术有限公司;2.新疆师范大学化学化工学院)

摘 要 随着社会工业化进程的不断加快与发展,化工废水量也大幅增加,对环境的危害日益加剧。利用微波液相放电产生等离子体氧化处理难降解有机废水是一种有效的新技术。文章阐述了微波液相放电产生等离子体氧化技术的反应机理及技术优势,通过实验验证了该技术处理难生物降解有机废水的影响因素,并针对这项技术应用中需要深化探索的关键点给出建议。实验结果表明:输入功率 1 000 W,水体流速 250 mL/min,pH 值 6.0,H_2O_2 加量为 0.8%的条件下,微波液相放电氧化反应能在 20 min 内,对有机废水(COD 原值 5 000 mg/L)的 COD 去除率达 98%;在最佳条件下反应 10 min 后,B/C 值从 0.12 提高到 0.31 以上,废水性质由难生物降解转变为可生物降解,处理成本为 41.00 元/m^3。

关键词 微波液相放电; 等离子体氧化; 影响因素; 有机废水

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.06.004 **文章编号**: 1005-3158(2021)06-0017-05

Treatment of Refractory-biodegradation Organic Wastewater by Microwave Discharge in Liquid

Zhang Guiquan[1] Wu Jun[1] Yang Geng[2] Gao Feiqiong[1]

(1. *Chengdu Keheng Environmental Technology Co.,Ltd.*;
2. *Xinjiang Normal University,College of Chemistry & Chemical Engineering*)

ABSTRACT With the rapid development of the social industrialization process, the chemical waste water has been greatly increased, and its harm to the environment has become more and more serious. The use of microwave discharge in liquid to generate plasma treat refractory organic wastewater is an effective new technology. In this paper, the reaction mechanism and technical advantages of microwave discharge in liquid oxidation technology are described, and the influencing factors of microwave discharge in liquid oxidation of refractory organic wastewater are verified through experiments. The experimental results show that: under the conditions of 1 000 W input power, 250 mL/min water flow rate, pH 6.0 and 0.8% H_2O_2 addition, the microwave discharge in liquid oxidation reaction can remove 98% of the organic pH armaceutical wastewater with an initial COD of 5 000 mg/L within 20 min; under the optimal reaction conditions, after 10 minutes of reaction, the B/C value increased from 0.12 to 0.31 of raw water, and the characteristic of wastewater changed from refractory to biodegradable, the treatment cost is 41.00 yuan/m^3. Suggestions are also given for the key points that need to be further explored in the application prospect of this technology.

KEY WORDS microwave discharge in liquid; plasma oxidation; influence factor; organic wastewater

0 引 言

据统计,2017 年我国排放工业废水约 1.81×10^9 t,尤其是石化、制药、造纸、印染、皮革等化工行业中产生的大量高浓度有机废水,由于原材料的多样性与复杂性,采用传统处理方法难以进行有效的处理与降解。如何能规模化、资源化、高效化地处理这些不同性质的高浓度有机废水成为当今环保行业面临的重大难题。

*基金项目:四川省科技计划资助(编号:2018JZ0010)。

张桂泉,2009 年毕业于成都理工大学化学专业,现在成都科衡环保技术有限公司从事工业废水高级氧化技术研究工作。通信地址:成都市双流区东升街道银河 596 科技园综合科研楼 506 室,610299。E-mail:zhangguiquan1986@163.com。

高浓度有机废水的来源广泛，B/C 值较低(<0.1)，且含有大量有毒有害物质。通常认为废水可生物降解的前提是 B/C 值在 0.3 以上。目前处理生物难降解有机废水的一般思路是：采用高级氧化技术将生物难降解有机物转化为容易降解的有机物，即提高污水的 B/C 值，然后结合微生物的方法使其出水满足国家相关标准。因此，高级氧化技术的发展是处理难生物降解废水的关键。

1 高级氧化技术现状

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes，AOPs)是 20 世纪 80 年代发展起来的难生物降解有机废水处理核心技术，主要通过羟基自由基(·OH)快速、无选择性地降解多种有机污染物。AOPs 独特的氧化性能引起了广泛重视，大量研究表明该技术具有良好的应用前景和发展潜力。

目前能成熟应用的 AOPs 主要包括：1)芬顿、类芬顿系列氧化技术，操作简单，设备投资少，但污泥量大[1]；2)臭氧氧化技术，反应迅速，流程简单，但臭氧利用率低，能耗较高[2]；3)电催化氧化技术，工艺简单，操作简单，但电流效率低，能耗高[3]；4)湿式催化氧化技术，氧化比较彻底，但设备投资大[4]；5)超临界水氧化技术，氧化彻底，设备及工艺要求高，设备腐蚀、盐沉积问题严重[5]。所以，上述 AOPs 在实际工程应用中仍然存在许多不足。

2 微波液相放电氧化技术

微波液相放电产生等离子体氧化处理高浓度有机废水技术作为一种新型的水处理方法，已经应用于染料、制药等难降解有毒有害废水的处理研究[6]。卜龙利等[7]以活性炭为催化剂，取得了很好的处理效果。封宗瑜[8]对亚甲基蓝溶液进行微波处理，在输出功率 50 W、处理时间 6 min 时对亚甲基蓝的去除率可达 92.5%，并且脱色效果明显。

2.1 反应机理

微波液相放电产生等离子体降解有机污染物的机理主要是粒子非弹性碰撞和活性物质氧化。放电等离子体含大量高能电子、自由基、离子等。高能电子可以与有机污染物直接发生碰撞，使污染物活化处于激发态，甚至直接降解。此外，高能电子碰撞产生的活性物质可以直接攻击有机污染物，使之氧化降解。除高能电子碰撞引发的活性物质外，放电还伴随产生紫外辐射、高温热解、超声波等效应，这些效应一定程度上有利于降解有机污染物。

孙冰等[9-10]对液相放电过程中自由基的形成机理进行了研究，通过实验验证了液相放电产生等离子体的过程中确实伴随着活性粒子和自由基的生成。

2.2 技术优势

微波液相放电氧化技术是 AOPs 的一种，又可看作是多种高级氧化技术的组合联用，在液相放电过程中，会伴随着臭氧、羟基自由基的产生，发生的发光效应等也都会有利于废水中污染物的降解。由于液相放电过程均在液相中完成，较其他技术有明显优势，如臭氧的发生直接在水中进行，省去了传统工艺过程中臭氧溶解的步骤。其次，对于一些高含盐的废水，由于反应过程在液相中进行，较高的盐度对于反应过程影响较小，而使用其他技术时高含盐往往会对处理效果有较大影响。

3 微波液相放电氧化有机废水实验

根据微波液相等离子体催化氧化反应机理，本文以难生物降解有机制药废水进行实验，分析输入功率、水体流速、初始 pH 值、H_2O_2 用量 4 个因素对 COD 去除率的影响，并在最佳实验条件下分析了 B/C 值的变化规律，为后期的进一步实验研究与探索提供理论依据与数据支撑。

3.1 实验器材

微波液相放电氧化反应器、玻璃棒、烧杯、锥形瓶、漏斗、滤纸、移液管、洗耳球。微波液相放电氧化反应实验流程示意见图 1。

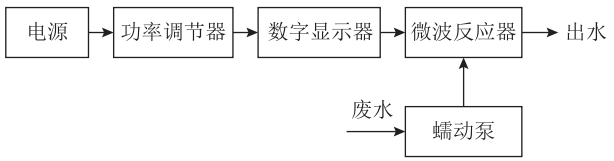

图 1 微波液相放电氧化反应实验流程示意

3.2 实验药剂

实验用废水样品为化学制药废水(COD 原值 5 000 mg/L，BOD 原值 620 mg/L)、H_2O_2(30%)、NaOH(分析纯)、H_2SO_4(分析纯)。

3.3 实验方法

将有机废水置于水槽中，调节蠕动泵控制水体流速，待有机废水充满反应器后依次打开电源，调节微波输出功率，每 5 min 取样一次，测定 COD 值，并计算处理前后的 COD 比值，即 C/C_0(C 为不同反应时间处理后废水的 COD 浓度，mg/L；C_0 为废水原水的

COD 浓度,mg/L)。并在最佳实验条件下每 5 min 取样一次,测定 BOD 与 COD 值。

3.4 分析方法

COD 含量:参照 HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》。

BOD 含量:参照 HJ/T 86—2002《水质 生化需氧量(BOD)的测定 微生物传感器快速测定法》。

3.5 微波液相放电氧化影响因素研究

3.5.1 不同输入功率对 COD 去除率的影响

微波液相放电氧化技术能产生大量的化学活性物质、高能电子和紫外辐射等效应,这些效应与输入功率有直接密切的关系。增加输入功率能够增强这些效应,有利于有机废水 COD 的去除。因此,输入功率是微波液相放电产生等离子体氧化技术处理有机废水的重要评价参数之一。实验条件设定为:水体流速为 250 mL/min,pH 值为 6.0,输入功率为 200～1 000 W。实验结果见图 2。

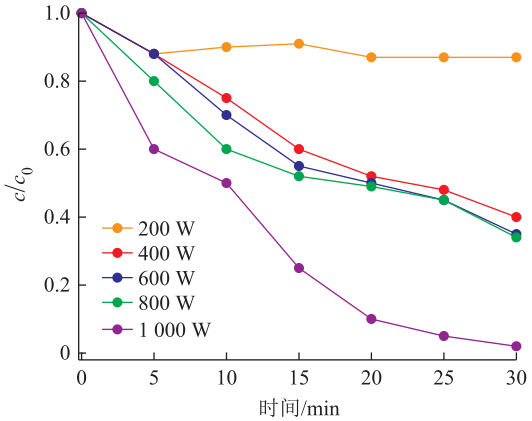

图 2　输入功率对 COD 去除率的影响

从图 2 可以看出,输入功率的增加有利于有机废水 COD 去除率的提高,在输入功率 1 000 W、水体流速 250 mL/min、pH 值 6.0 时,于 30 min 内 COD 的去除率可达 98%。但当输入电压降低时,反应器的处理效果也相应下降,在输入功率 400 W 时 COD 去除率明显降低,在 200 W 时,COD 去除率仅为 13%。

因此,为了满足高效、快速处理有机废水的要求,后续实验选用输入功率为 1 000 W。

3.5.2 不同水体流速对 COD 去除率的影响

水体流速决定污染废水在反应器的停留时间,较低的流速固然可以增加目标污染废水的停留时间,但会降低单位时间内整体处理水量;较高的水体流速导致废水在反应器的停留时间较短,有机污染物还未被完全处理就流出反应器,因而也会降低整体去除效果。因此,研究不同水体流速下的有机废水 COD 去除效果十分具有科学意义。实验条件设定为:输入功率为 1 000 W,pH 值为 6.0,水体流速为 125～500 mL/min。实验结果见图 3。

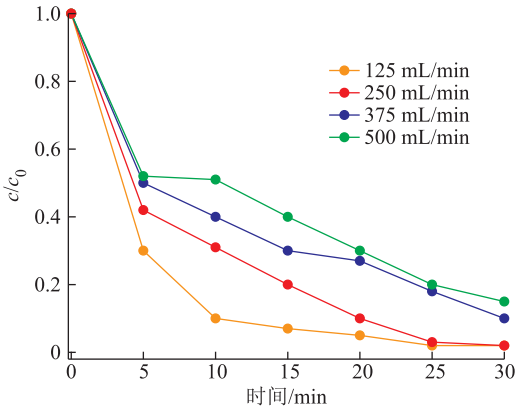

图 3　水体流速对 COD 去除率的影响

从图 3 可以看出,当水体流速为 125 mL/min,COD 的去除速率最快,于 25 min 内 COD 的去除率可以达到 98%;随着水体流速的增加,COD 去除率也随之降低,当增加至 250 mL/min 时,COD 去除率仍然能在 30 min 内达到 98%;当继续增加水体流速到 500 mL/min 时,30 min 内 COD 的去除率为 85%。

因此,在满足较高 COD 去除率的目标条件下,选用流速较大的 250 mL/min 为后续实验条件。

3.5.3 不同 pH 值对 COD 去除率的影响

水体环境的 pH 值是水体重要的理化参数之一,它对水体环境中有机物的游离状态、吸附行为和降解特性具有非常重要的影响,因此,研究水体环境的不同酸碱度对有机废水 COD 的去除影响具有重要的科研意义。实验条件为:输入功率 1 000 W,水体流速 250 mL/min,水体 pH 值 3.2～10.3。实验结果如图 4 所示。

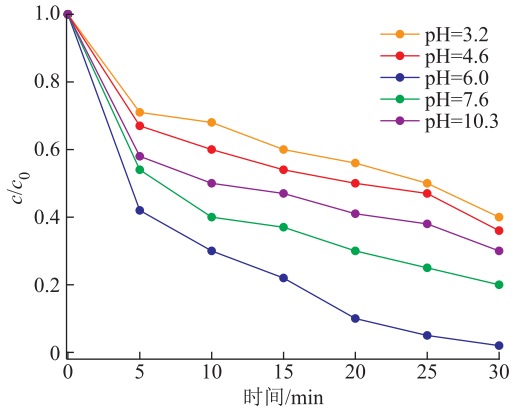

图 4　水体 pH 值对 COD 去除率的影响

从图 4 可以看出，水体环境的酸碱度对 COD 去除率影响显著，实验用有机制药废水在不同酸碱环境中的 COD 去除率顺序为：弱酸性＞中性＞碱性＞酸性。中性水体环境中（pH 值为 6.0），COD 去除率在 30 min 内可以达到 98%；当水体环境酸碱度调整 pH 值至 7.6，COD 在 30 min 内的去除率也随之下降至 80%；持续增加 pH 值至 10.3，其去除率相应下降至 70%；当水体环境为酸性时（pH 值为 4.6），COD 在 30 min 内的去除率为 64%；当继续降低 pH 值至 3.2 时，COD 在 30 min 内的去除率下降至 60%。

因此，在满足较高 COD 去除率的目标条件下，选用 pH 值 6 为后续实验条件。

3.5.4 不同 H_2O_2 加量对 COD 去除率的影响

向反应体系中加入 H_2O_2，可以促进液相羟基自由基的生成，提高污染物降解速率，使污染物快速降解。研究不同 H_2O_2 加量对废水 COD 去除率的影响，也有积极意义。实验条件为：输入功率 1 000 W，水体流速 250 mL/min，pH 值 6.0，H_2O_2 加量为 0.2%～1.0%。实验结果见图 5。

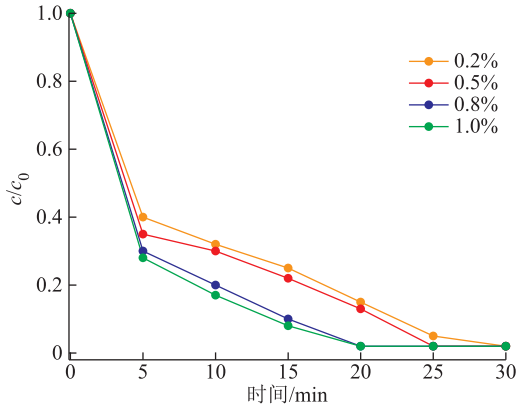

图 5 H_2O_2 加量对 COD 去除率的影响

从图 5 可以看出，加入 H_2O_2 后，COD 去除率得到极大提升，COD 的去除率均能在 30 min 内达到 98%。当加量达到 0.8%时，20 min 内 COD 的去除率便能达到 98%。

因此，在满足较高 COD 去除率的目标条件下，选用 H_2O_2 加量 0.8%为后续实验条件。

3.5.5 最佳实验条件下废水 B/C 变化规律

B/C 值是反应废水可生化性的一个重要参数。降低废水 COD 的目的也是为了提高废水的 B/C 值，使废水的可生化性得到改善。实验条件设定为：输入功率 1 000 W，水体流速 250 mL/min，pH 值 6.0，H_2O_2 加量 0.8%。实验结果见图 6。

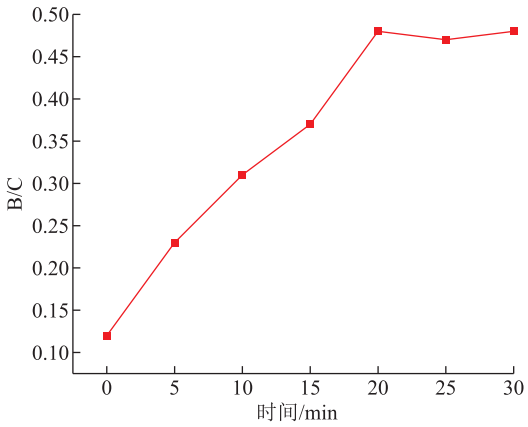

图 6 B/C 值随反应时间的变化

从图 6 可以得出，在最佳反应条件下，随着反应的进行，B/C 值显著提高。反应 10 min，B/C 值从原水的 0.12 提高到 0.31，废水由难生物降解转变为可生物降解；反应 20 min，B/C 值升高到 0.48，废水的可生化性得到进一步提升。

4 经济性分析

采用微波液相放电氧化技术处理难生物降解有机制药废水，可以将废水由难生物降解转变为可生物降解。根据实验结果可知，在最佳实验条件下，反应 10 min，B/C 值从原水的 0.12 提高到 0.31，达到生化条件。电费按照 0.5 元/（kW·h）计算，H_2O_2 按 1 000 元/t 计算，其处理成本为 41.00 元/m^3。对难生物降解有机废水，该工艺设备简单、反应时间快，具有较大的竞争优势及推广价值。

5 结论及建议

微波液相放电产生等离子体氧化反应作为一种新型的高级氧化技术，能够实现快速对废水中有机污染物的氧化分解，操作流程简便，不会造成对生态环境的二次污染，在处理工业废水尤其难生物降解废水领域具有广阔的应用价值与市场前景。本文以有机制药废水为实验对象，验证了利用微波在液相放电产生等离子体氧化技术处理有机废水的合理性与可行性、推广应用的潜力与价值。

1）在输入功率 1 000 W，水体流速 250 mL/min，pH 值 6.0，H_2O_2 加量为 0.8%的条件下，微波液相等离子体效应催化氧化技术能在 20 min 内，对有机制药废水（COD 原值 5 000 mg/L）的 COD 去除率达 98%。

2）对 COD 去除率影响最大的因素是水体的 pH 值，弱酸性（pH 值 6）条件下 COD 的去除率最高。

3）废水 B/C 值的变化规律实验结果表明，在最

佳反应条件下,反应 10 min 后,B/C 值从原水的 0.12 提高到 0.31 以上,废水性质由难生物降解转变为可生物降解,其处理成本为 41.00 元/m^3。

同时,微波液相放电产生等离子体氧化反应技术会受到一些化学因素的影响(如某些醇类物质),目前依然存在能耗偏高的问题,如何降低能耗是后期研究的重点,可以从以下几方面入手。

1)优选电极材料,优化电极形状,提升微波液相放电效率,降低能耗。

2)优选一些性能高效优良的催化剂、氧化剂,提高反应效率,降低能耗。

3)与现有的高级氧化技术联用,进一步提高反应效率,降低总体运行能耗。

参 考 文 献

[1] SEKARAN G, KARTHIKEYAN S, EVVIE C, et al. Oxidation of refractory organics by heterogeneous fenton to reduce organic load in tannery wastewater[J]. Clean technologies and environmental policy, 2013, 15(2): 245-253.

[2] PURYO N, MIGUEL N, OVELLEIRO J. Limitations of the removel of cyanide from coking wastewater by ozonation and by the hydrogen peroxide-ozone process[J]. Water science and technology, 2016, 74(2): 482-490.

[3] HOTAKA K, YASUHIRO I, TAIKI M, et al. Decolorization and estrogenic activity of colored livestock wastewater after electrolysis treatment[J]. Journal of material cycles and waste management, 2010, 12(2): 128-135.

[4] GARCIA-MOLINA V, KALLAS J, ESPLUGAS S. Wet oxidation of 4-chlorophenol kinetic study[J]. Chemical engineering journal, 2007, 126(1): 59-65.

[5] 徐雪松,鲁建江.超临界水氧化法处理含油污泥[J].化工环保,2016,36(6):681-685.

[6] ZHANG Z H, SHAN Y B, WANG J, et al. Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradation[J]. Joumal of hazardous materials, 2007, 147(1-2): 325-333.

[7] 卜龙利,陈硕,全燮,等.微波辅助湿式氧化处理对硝基酚溶液的研究[J].中国科学 E 辑:工程科学.材料科学,2005(3):324-336.

[8] 封宗瑜.液相微波等离子体的发生方法及水处理特性[D].大连:大连海事大学,2012:43-47.

[9] 孙冰.液相放电等离子体及其应用[M].北京:科学出版社,2013:175-183.

[10] SUN B, SATO M, CLEMENTS J S. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water[J]. Journal of electrostatics, 1997, 39(3): 189-202.

(收稿日期　2021-02-08)
(编辑　刘晓辉)