

高级氧化工艺降解有机污染物机理及工程应用案例分析

陈金德 卫梦依

浙江川宁环保科技有限公司 浙江 宁波 315000

摘要：高级氧化工艺通过产生强氧化性自由基（主要为羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ），攻击有机物分子，实现断键、开环与矿化，是降解难降解有机污染物的关键手段。其工程应用案例涵盖化工、制药废水处理等领域，如芬顿氧化结合生物处理工艺，显著提升废水可生化性并达标排放。该工艺具有反应速度快、适用范围广、处理效率高等优点，为工业废水处理提供了高效、经济的解决方案。

关键词：高级氧化工艺；降解有机污染物机理；工程应用案例

引言：随着工业化和城市化进程的加快，水体中有机污染物的种类与浓度不断增加，对生态环境及人类健康构成严重威胁。高级氧化工艺作为一种新兴的水处理技术，凭借其在降解难降解有机污染物方面的独特优势，逐渐成为研究热点。本文旨在深入探讨高级氧化工艺的降解机理，并通过实际工程案例分析其应用效果，以期对有机废水的高效处理提供科学依据和技术支撑，促进环境保护与可持续发展。

1 高级氧化工艺概述

1.1 高级氧化工艺定义及特点

高级氧化工艺（AOPs）是一类通过在反应体系中生成具有强氧化性的活性物种（主要是羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ），实现对水中难降解有机污染物高效去除的水处理技术。其核心特点体现在两方面：一是反应过程中持续产生高活性的羟基自由基，该自由基氧化还原电位高达2.80V，远高于常见氧化剂（如臭氧、氯气等），能破坏多数有机污染物的化学结构；二是具备快速、无选择性、彻底氧化的特性，可在短时间内将复杂有机污染物分解为二氧化碳、水和无害小分子物质，避免二次污染，尤其适用于处理传统工艺难以降解的有毒有害污染物。

1.2 高级氧化工艺分类

（1）臭氧氧化法：利用臭氧的强氧化性直接氧化污染物，或通过催化剂、紫外线联用产生羟基自由基，强化氧化效果，适用于去除水中色度、异味及部分难降解有机物。（2）湿式氧化法与湿式催化氧化法：湿式氧化法在高温高压下，以氧气或空气为氧化剂氧化污染物；湿式催化氧化法引入催化剂（如贵金属、金属氧化物）降低反应条件，提高氧化效率，多用于高浓度有机废水处理^[1]。（3）Fenton法及类Fenton法：Fenton法通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ；类Fenton法优化反应条件（如改变pH、引入光或电）或替换催化剂（如 Fe^{3+} 、纳米

材料），拓展应用范围，具有操作简便、成本较低的优势。（4）光化学氧化法与光催化氧化法：光化学氧化利用紫外线激发氧化剂（如 H_2O_2 、臭氧）产生自由基；光催化氧化以 TiO_2 等为催化剂，在光照下促进污染物氧化，适用于低浓度有机废水深度处理。（5）电化学氧化法：通过电极反应直接氧化污染物，或产生 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种间接氧化，具有可控性强、无二次污染等特点，适用于有毒有害废水处理。（6）其他方法：超临界水氧化法在超临界水条件下，以氧气为氧化剂快速降解污染物，适用于高浓度有机废物；紫外/过硫酸盐高级氧化法利用紫外线激活过硫酸盐产生硫酸根自由基，氧化能力强，对复杂有机物去除效果显著。

2 高级氧化工艺降解有机污染物机理

2.1 自由基产生及其氧化作用

（1） $\cdot\text{OH}$ （羟基自由基）可通过Fenton反应（ Fe^{2+} 与 H_2O_2 作用）、臭氧分解或光催化反应生成，氧化还原电位达2.80V，具有极强活性，在水中寿命短（约 10^{-9} 秒），但反应速率快。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ （硫酸根自由基）主要由过硫酸盐经热、光或过渡金属激活产生，氧化电位2.60V，稳定性优于 $\cdot\text{OH}$ （寿命约 10^{-5} 秒），在中性至碱性环境中仍保持高效氧化能力，对含双键有机物选择性更强。（2）自由基攻击有机物分子遵循三步历程：断键阶段，自由基夺取分子中的氢原子或攻击不饱和键，打破C-C、C-H等共价键，使大分子裂解为小分子碎片；开环阶段，针对芳香族或杂环化合物，自由基持续攻击环上活性位点（如酚羟基邻对位），破坏环的共轭结构，使其转化为链状化合物；矿化阶段，小分子碎片进一步被氧化，逐步分解为 CO_2 、 H_2O 及无机离子（如 Cl^- 、 PO_4^{3-} ），实现污染物彻底无害化^[2]。

2.2 不同高级氧化工艺的降解机理

（1）Fenton法在酸性条件（pH2-4）下， Fe^{2+} 与 H_2O_2

发生反应： $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ ，生成的 $\cdot\text{OH}$ 无选择性攻击有机物，通过脱氢、加成等反应破坏分子结构。 Fe^{3+} 可被 H_2O_2 还原为 Fe^{2+} 形成循环，持续产生自由基，适用于降解酚类、染料等难降解物质。（2）臭氧氧化法存在双重作用：臭氧分子直接与有机物发生亲电加成（如与芳香族化合物）或亲核取代反应（如与胺类），具有一定选择性；同时臭氧在水中分解产生 $\cdot\text{OH}$ （尤其在碱性条件下），通过自由基的非选择性氧化强化降解，两种路径协同提升去除效率。（3）湿式催化氧化法遵循自由基反应历程：诱导期内，催化剂（如 CuO 、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）激活氧气生成初始 $\cdot\text{OH}$ ；增殖期内， $\cdot\text{OH}$ 与有机物反应生成有机自由基，进一步与 O_2 作用产生更多 $\cdot\text{OH}$ ，形成链增长；退化期内，有机物浓度降低，自由基间发生猝灭反应；结束期内，剩余自由基被消耗，污染物最终转化为无害产物。（4）光化学氧化法中，紫外光（UV）提供能量激发氧化剂：UV/ H_2O_2 体系中， H_2O_2 吸收UV后分解为 $2\cdot\text{OH}$ ；UV/臭氧体系中，臭氧经光解生成 $\cdot\text{OH}$ 。自由基针对多环芳烃、农药等难降解有机物，破坏其稳定结构，实现高效降解，光照波长越短（如UV-C），激发效率越高。（5）电化学氧化法通过电极反应生成自由基：阳极（如BDD电极）表面发生水的氧化反应（ $\text{H}_2\text{O} - \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ ），直接产生 $\cdot\text{OH}$ ；在高盐废水（含 Cl^- ）中， Cl^- 被氧化为 $\text{ClO}\cdot$ 等活性物种。电极反应可控性强，自由基持续生成，尤其适用于高盐有机废水处理^[3]。

2.3 影响降解效果的因素

（1）温度升高可加快反应速率，但过高会导致 H_2O_2 、臭氧等氧化剂分解；pH值影响催化剂活性（如Fenton法需酸性条件）和自由基稳定性（ $\cdot\text{OH}$ 在碱性中易猝灭）；初始污染物浓度过高时，自由基竞争剧烈导致降解效率下降，浓度过低则反应动力不足。（2）氧化剂需匹配工艺（如Fenton法用 H_2O_2 ，过硫酸盐工艺用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ），投加量需适中，过量会引发自由基猝灭；催化剂活性（如纳米催化剂优于传统催化剂）和投加量影响反应效率，过量可能导致团聚失活^[4]。（3）反应时间过短则降解不彻底，过长会因氧化剂耗尽使反应停滞；光化学氧化法中，光照强度升高可增加自由基生成量，但超过阈值后效率提升放缓，且需匹配合适波长（如UV-C更有效）。

3 高级氧化工艺工程应用案例分析

3.1 化工废水处理案例

3.1.1 废水成分及特点

某化工企业硝基苯生产废水具有典型难降解特征：

主要成分为硝基苯、二硝基苯等芳香族化合物，伴随苯胺、苯酚等中间产物，COD浓度高达6000-10000mg/L，BOD₅/COD比值仅0.1-0.2，可生化性极差。这类废水毒性极强，对微生物具有强烈抑制作用，且芳香环结构稳定，传统物理化学方法难以彻底分解，若直接排放会造成持久性环境污染。

3.1.2 采用的高级氧化工艺及流程

针对该废水特性，采用“Fenton氧化预处理+UASB厌氧生物处理+多级接触氧化”组合工艺。具体流程为：废水先经调节池均质均量，进入Fenton反应池，在pH = 3.0、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量800mg/L、 H_2O_2 投加量2000mg/L条件下反应60分钟，通过 $\cdot\text{OH}$ 氧化破坏芳香环结构；出水经中和沉淀后进入UASB反应器，在35℃、水力停留时间24小时条件下，通过厌氧微生物降解部分小分子有机物；最后引入A/O系统后接三级接触氧化池，利用A/O脱氮及好氧分解，深度净化，确保出水总氮及各项指标均达标。

3.1.3 处理效果及评估

该工艺运行稳定，处理效果显著：Fenton预处理阶段COD去除率达45%-50%，BOD₅/COD比值从0.15提升至0.35，硝基苯浓度降至10mg/L以下，有效消除生物毒性；经后续生物处理后，总COD去除率稳定在90%以上，出水COD ≤ 500mg/L，满足《污水综合排放标准》（GB8978-1996）三级标准。经济评估显示，Fenton预处理成本约8-10元/吨水，整体工艺吨水运行成本12-15元，较单纯高级氧化工艺降低60%，兼具高效性与经济性。

3.2 制药废水处理案例

3.2.1 废水成分及难点

某抗生素制药废水成分复杂，含吡啶、呋喃、咪唑等杂环化合物，以及头孢类抗生素残留、有机溶剂（如乙醇、丙酮）等，COD浓度4000-6000mg/L，氨氮浓度300-500mg/L。核心处理难点在于：杂环化合物具有稳定的共轭结构，常规氧化方法难以破解；抗生素残留对微生物具有强抑制作用，导致生物处理效率低下；废水水质波动大（COD日波动幅度达30%），增加处理系统稳定性控制难度。

3.2.2 采用的高级氧化工艺及流程

处理工艺采用“臭氧催化氧化+厌氧（UASB）+两级AO”组合系统。流程如下：废水经格栅、调节池后进入臭氧催化氧化塔，以负载型 TiO_2 /活性炭为催化剂，臭氧投加量500mg/L，在pH = 7.5、水力停留时间45分钟条件下，通过臭氧直接氧化与 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化协同作用，打开杂环结构；出水进入水解酸化池，在常温、水力停留

时间48小时条件下,将大分子有机物转化为小分子脂肪酸,提高可生化性;最后进入两级AO的生物膜降解污染物,确保出水达标。

3.2.3 处理效果及环境效益

实际运行数据显示:臭氧催化氧化阶段针对杂环化合物去除率超70%,而3mg臭氧约提升COD去除率有限,主要作用在于增强水质可生化性;全流程COD总去除率85%以上,出水COD $\leq 100\text{mg/L}$,氨氮 $\leq 15\text{mg/L}$ 。环境效益显著:该工艺每年减少COD排放约800吨,杂环化合物排放量降低92%,抗生素残留浓度控制在0.01mg/L以下,避免了药物残留通过水体进入食物链的风险,同时降低了对受纳水体生态系统的破坏。

4 高级氧化工艺的挑战与前景

4.1 现有技术的挑战与限制

(1) 成本问题显著制约其推广。氧化剂(如 H_2O_2 、臭氧)需持续投加,处理吨水药剂成本可达2-20元;催化剂(如贵金属催化剂)单价高且易损耗,增加替换成本;专用设备(如高压反应器、紫外发生装置)初期投资大,中小型企业难以承担。以处理量1000吨/天的项目为例,仅设备购置费用就需数百万元,运营中药剂成本占总支出的60%以上。(2) 技术瓶颈影响效率稳定性。Fenton法反应条件苛刻,pH需控2-4,温度波动对效率虽有影响,但5℃内波动不致明显降效;自由基利用率低, $\cdot\text{OH}$ 等活性物种易与水中 Cl^- 、 HCO_3^- 反应失活,实际利用率常不足25%,导致氧化能力浪费。(3) 环境因素存在潜在风险。部分工艺生成有毒中间产物,如臭氧氧化含氮有机物可能产生硝基化合物;高温高压工艺(如湿式氧化)能耗极高,处理吨水耗电达15-20度;电化学氧化在低污染物浓度下电流效率骤降,造成能源浪费。

4.2 未来发展趋势与展望

(1) 组合工艺创新成为突破点。微电解-芬顿耦联利

用微电解自产 Fe^{2+} 激活 H_2O_2 ,减少药剂投加量30%以上;臭氧-紫外光催化协同产生更多 $\cdot\text{OH}$,氧化效率较单一工艺提升50%,尤其适用于复杂工业废水处理。(2) 新型材料研发持续推进。新型氧化剂如过一硫酸氢钾稳定性高,氧化能力优于 H_2O_2 ;催化剂向低成本、高活性发展,如碳基负载铁催化剂可循环使用50次以上,成本降低60%;光催化剂如黑磷量子点可见光响应率达80%,摆脱对紫外光的依赖。(3) 智能化技术深度融合。在线监测系统实时采集COD、pH等参数,结合AI算法动态调节反应条件,使自由基利用率提升至40%以上;自动化加药、设备联动控制实现无人值守,运行稳定性提高25%,为大规模应用提供保障。

结束语

综上所述,高级氧化工艺以其高效、灵活的特点,在降解有机污染物方面展现出巨大潜力。通过深入探究其降解机理,我们不仅理解了自由基产生与作用的复杂性,也认识到工艺参数对降解效率的关键影响。工程应用案例的成功实践,进一步验证了高级氧化工艺在解决实际环境问题中的有效性。展望未来,持续的技术创新与智能化融合,将为高级氧化工艺的应用开辟更广阔的空间,助力环境保护事业迈向新台阶。

参考文献

- [1]朱松梅.高级氧化技术在水处理中的研究进展[J].资源节约与环保,2023,(06):69-70.
- [2]白凡,高艳娇,李跃迁,等.典型高级氧化法降解水中双酚类污染物的研究进展[J].辽宁化工,2025,(03):36-37.
- [3]班福忱,张宸瑞.高级氧化法-超滤联用工艺水处理技术研究进展[J].水处理技术,2025,(10):105-106.
- [4]冉雨晴.高级氧化技术处理不同种类污染物的研究[J].科技新时代,2024,(07):68-69.