

Application of Microwave Chemical Technology in Wastewater Treatment

Junjun Zhang^{1,2}, Yuting Bai^{1*}, Kaiyuan Shao², Wenxiang Hu^{2,3*}

¹School of Pharmacy, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei

²Jingdong Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory, Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

³Space Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing

Email: *baimin0628@163.com, *huwx66@163.com

Received: Jul. 14th, 2018; accepted: Aug. 6th, 2018; published: Aug. 13th, 2018

Abstract

The application and research status of microwave chemical technology in the field of wastewater degradation are reviewed. Some problems in the treatment methods and applications of different wastewaters were discussed, and their development was prospected in this field. In this paper, the combined use of microwave technology and some new technologies is analyzed. From the point of view of degradation efficiency, the combination of microwave technology and some new wastewater treatment technologies has opened up a new way to deal with the refractory organic wastewater.

Keywords

Microwave, Chemical Process, Wastewater Treatment

微波化学技术在废水处理中的应用

张军军^{1,2}, 白育庭^{1*}, 邵开元², 胡文祥^{2,3*}

¹湖北科技学院药学院, 湖北 咸宁

²北京神剑天军医学科学院京东祥鹤微波化学联合实验室, 北京

³中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京

Email: *baimin0628@163.com, *huwx66@163.com

收稿日期: 2018年7月14日; 录用日期: 2018年8月6日; 发布日期: 2018年8月13日

*通讯作者。

摘要

本文对微波化学技术在废水降解领域的应用和研究状况进行了综述, 讨论了不同废水的处理方法及应用中存在的一些问题, 并对其在该领域的发展前景进行了展望。文章对微波技术与一些新技术联用做了分析, 从降解效率的角度看, 微波技术与一些废水处理新技术联用开辟了处理难降解有机废水的新途径。

关键词

微波, 化学工艺, 废水处理

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

微波化学技术是一种极具发展前景的污染物处理技术, 随着微波化学技术的广泛应用, 环境微波化学技术逐渐成为一门新兴的交叉科学[1]。微波技术早已成功地用于食品加工、有机合成、中草药提取、无机工艺、环境保护和分析检测等领域[2]。微波处理技术有节约能源和时间、反应迅速、操作简便、无滞后效应和无需加热介质等优点[3] [4], 具有广阔的应用前景和发展潜力。

微波是一种介于红外辐射和无线电波之间的电磁波谱, 频率为 0.3~300 GHz, 波长范围在 1 mm~100 cm, 具有穿透性强、热惯性小和选择性加热等特点。因此, 在化学领域具有潜在的应用价值, 微波参与的化学反应速度快、收率高、污染小。近年来, 国内外对微波诱导氧化技术在环境工程中的运用展开了广泛的研究, 微波技术用于废水[5]、废渣[6]、和废气的治理, 取得了很好的效果。

本文以废水处理作为研究出发点, 对微波技术在各类废水处理的应用进行简要综述, 讨论了微波技术在废水处理领域的研究发展趋势。

2. 废水种类及分类处理

2.1. 电镀废水

2.1.1. 电镀废水有机污染物的产生

电镀废水有机污染物主要与产品类型以及生产工艺具有重大的联系, 产品在电镀前, 往往需要进行表面装饰, 如: 滚光、抛光、压花等, 而且需要经历除油、除蜡、酸洗活化等处理工序, 因此, 电镀废水中往往含有大量的阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、其他性质的助剂等[7], 而且这些物质自身就携带有高分子有机污染物, 除此之外, 在整个生产过程中, 产品表面的蜡或者油污容易进入工作母液, 从而形成大量有机污染物, 增加处理难度。

2.1.2. 微波化学工艺处理电镀废水

主要为: 1) 污泥通过自流的方式, 进入到污泥浓缩罐中, 这样, 便可以有效的降低污泥含水量, 在控制污泥含水量的基础上, 利用泵压入板框压滤机对浓缩后的污泥进行压滤脱水, 形成干泥, 并且将压滤后的干泥进行无害化处理, 并且外运, 将剩余的压滤液反置到调节池中。2) 在调节池反应中, 有效的

分析各种污染物的去除方法,可以执行的操作为:在添加剂与微波的共同作用下,电镀废水中的污染物产生剧烈的催化作用及物理化学反应,整个反应过程中,能够将电镀废水中的污染物转化为不可溶物质或者转化为气体,从而有效的与水分离;另外,在添加剂与微波的共同作用下,电镀废水中的大分子能够有效的被分解为小分子,并且能够快速的与添加剂结合,形成絮体进行沉淀,与水分离;除此之外,在添加剂与微波的共同作用下氨能够有效的转化为氨气,快速的逸出,金属离子液可以直接与添加剂融合,快速的形成絮体进行沉淀,与水分离,另外,能够有效的将磷转化为不可溶磷酸盐,形成絮体进行沉淀,与水分离,这些均可以有效的实现电镀废水污染物的去除,提升出水质量,达到微波化学工艺处理电镀废水的有效且安全的目的[8]。

2.2. 染料废水

染料废水由于组分复杂、浓度高、色度大,加之染料向抗光解、抗氧化、抗生物降解方向发展,使得染料废水处理难度增大。雅格素蓝(BF.BR)是一种新型中温型活性染料,含有乙烯砜和一氯均三嗪两个活性基团,具有较高的固色率和染料重现性。

经实验证明以改性活性炭纤维为催化剂的微波诱导氧化工艺(MIOP)可以有效地处理雅格素蓝模拟废水,该工艺具有处理速度快、处理效率高、操作方便、设备简单等优点;经亚铁改性的活性炭纤维能够明显提高 MIOP 的处理效果。0.59 改性活性炭纤维加入 50 mL 浓度为 300 mg/L 的染料废水中。在微波功率为 400 W,辐照时间为 2.5 min 后染料废水的脱色率可达 97.9%以上,而采用未改性活性炭纤维的脱色率仅为 38%;微波诱导氧化、催化剂常温振荡吸附和单纯微波辐照三种处理方法对雅格素蓝废水的处理效果对比表明,在相同条件下,单纯微波辐照并不能破坏废水中的任何有机污染物:活性炭纤维的改性不仅能够提高其对染料废水的吸附能力,还能提高其对微波的吸收能力,使其在微波场中形成更多的热点。微波诱导氧化过程是活性炭纤维的吸附和微波诱导氧化协同作用的结果[9] [10]。

2.3. 船舶生活污水

2.3.1. 微波化学生活污水处理技术在船舶上应用的适应性分析

目前船舶生活污水处理技术的现状及存在的问题船舶的生活环境较为特殊,人数相对较少,生活污水排泄周期比较短,水质和水量不够稳定,使船舶生活污水污染负荷较高,同时生活污水处理设备的运行时间受船舶类型、航行时间和航线的影响很大。国内外船舶生活污水处理技术中,比较常见方法的有物理化学法、电化学法、生化法。三种方法各有优缺点。目前,生化法投资省、运行费用低,在船舶上应用最为广泛,其中以活性污泥-生物接触氧化重力沉淀为代表技术。但活性污泥法存在细菌培养时间长、不可间断使用、投药费用较高、装置体积相对较大等诸多缺陷[11]。

2.3.2. 微波化学生活污水处理技术在船舶上应用的可行性

该设备对水质的适应性强,处理效率高。微波能进行污水处理,适应性强,处理率高,特别对水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、SS、COD、 BOD_5 、P、石油类、动植物油、细菌总数,有很高的去除率,尤其对污水中难降解有机物的高浓度、高浊度、高色度去除率达到 90%以上,其处理出水可达到回用水水质标准和地面 III 类水。设备的污水处理核心部件是微波反应器,微波反应器在污水处理时对污水的运动状态无特殊要求,使整套标准系统受船舶的运动效应很小。与活性污泥法相比,微波化学处理生活污水的流程时间较传统方法大大的缩短,整个流程时间为 45 分钟。由于该工艺的特殊性,在运行中可以实现即开即停,停机重新启动并不需要特殊维护,且污水处理进程不受周围环境温度和原污水污染物浓度影响,不受水温与水质的影响,抗冲击力强,能够在来水水质变化较大的情况下达到处理要求,根据此特点在船舶上可以设置更小的污水收集柜,节省更多空间,大大缩小整套系统的占地面积。相对于其他污水处理设备,该设

备运行费用低，且杀菌灭藻能力强，自动化程度高，操作简单；微波技术成熟，设备稳定可靠，维修简单，利于船舶使用和维护管理。

3. 微波单独处理有机废水

3.1. 微波直接辐照降解有机废水

采用微波直接辐照待降解的有机废水不需要额外的试剂，没有二次污染。张志泽[12]利用微波对焦化废水进行辐照处理，以 COD 为指标对传统加热与微波辐照两种处理方式进行了比较。结果表明，在 10 min 的处理过程中，微波辐照组的 COD 值下降了 33.19%，而传统加热组的 COD 值仅仅下降了 13.0%。Satoshi 等[13]对利用 TiO₂ 悬浮液光催化降解的罗丹明-B 染料进行了微波辐照处理。结果发现，体系中 TiO₂ 的表面活性增强，羟基自由基生成速度加快，从而提高了罗丹明-B 染料的降解效率。艾智慧[14]则对微波-光催化降解氯酚工艺进行研究，证明了微波-紫外光具有一定的协同效应，微波能够直接参与降解过程，从而使得 4-氯酚的降解率提高了 30.90%。但总体而言，单独使用微波或联用超声波等其他手段对有机废水进行降解时，均存在不同程度的处理量小的问题。当有机废水浓度较高时，微波单独降解耗时较长，整体降解效率偏低。

3.2. 微波再生活性炭处理有机废水

活性炭具有极为发达的内部孔隙结构和较大的比表面积，是污水处理中常用的一种吸附剂。但活性炭对废水中的有机污染物无法彻底分解，导致吸附在活性炭表面的有机物较难处理。而微波辐照技术能够有效解吸活性炭表面的有机物，促进其进一步降解和对活性炭再生。这不但能够减少废水处理的后续费用，而且可以避免对环境的二次污染。王罗春等[15]利用微波对活性炭进行改性并用以处理电厂含有乙二胺四乙酸(EDTA)的清洗废水，在 300 mL 的 EDTA 清洗废水中加入 5 g 活性炭，利用微波辐照 5 min 后，COD 去除率接近 100%，活性炭吸附量接近 380 mg/g。Chen 等[16]在微波辐照条件下研究了负载 Fe-Fe₂O₃ 纳米线的活性炭对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的降解，得到了类似的结论。微波辐射条件下，负载 Fe-Fe₂O₃ 纳米线的活性炭对 DMP 降解率达到 96%。研究证实活性炭具有很强的微波吸收能力，通过微波辐照产生的热点可将吸附在活性炭上的有机物氧化分解，从而恢复其吸附性能实现再生。

4. 微波联用技术在废水处理中的应用

4.1. 微波-催化技术

许多有机化合物对微波的吸收不十分明显，利用微波直接辐射处理有机废水意义不大。因此，一般采用某种强烈吸收微波的物质作“敏化剂”，即以这些物质作催化剂，在微波辐射下实现催化反应，达到处理有机废水的目的。研究发现，活性炭对微波有很强的吸收能力，具有诱导某些化学反应的催化剂的特性，结合微波辐射可以实现一些催化反应[17][18]。当微波辐射活性炭时，由于活性炭内部结构的不均匀性，内部的自由电荷在磁场中移动，造成局部电荷聚集，会在表面产生许多“热点”。这些热点处的温度和能量会比其他部位高得多[19]，从而诱导反应发生，使有机物直接降解。具有磁性的过渡金属及其化合物(如 Fe₂O₃)等一类物质[20]对微波也有很强的吸收能力，可作高效催化剂，而活性炭从经济角度考虑更具实用价值。

4.2. 微波-高级氧化技术

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes. AOPs)是由 Glaze 等人[21]于 1987 年提出的，它是一类高效快速的废水处理方法的总称。主要有 Fenton 氧化法(H₂O₂/Fe²⁺)、光-Fenton 氧化法及紫外光、臭氧法

(UV/O₃)等。其基本原理是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)通过电子转移、亲电加成、脱氢反应等途径矿化水中的各种污染物[22],将有害物质矿化为CO₂, H₂O和其它无害物质,或将其转化成为低毒的易生物降解的中间产物。由于 $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2.8 \text{ eV}$)能与废水中绝大部分的有机污染物反应,降解效率较高,因此,AOPs技术应用范围较广。但AOPs技术存在处理成本高, $\cdot\text{OH}$ 生成率低,氧化剂消耗量大等缺陷,制约了AOPs技术的应用。微波辐射可降低反应的活化能,利于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的释放,即提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成率,从而降低了运行成本。

4.3. 微波 - 生物技术

生物方法是一种处理有机废水比较经济的方法。但在处理废水过程中,常会出现进水浓度过高,微生物被杀死,或者处理后中间产物难降解等问题。将微波技术引入到生物处理工艺中,利用微波辐射预处理高浓度废水,或者对生物方法处理后的废水再进行微波深度处理。可弥补常规生物处理方法存在的缺陷,提高废水处理效率。

5. 小结与展望

自从微波技术首次应用于废水降解至今,相关研究取得了巨大进步,尤其是在多技术联合应用及新型催化剂制备并用于工业有机废水降解方面,发展潜力巨大。微波化学工艺在工业废水的处理中具有较高的应用价值,值得进一步推广。目前已有多项废水处理工程证实了微波化学工艺的实践意义,设备具有占地面积小、投资少、耐冲击力强、出水效果好、降解物化反应迅速且杀菌灭菌能力强等应用优势,能够创造更多的经济效益和社会效益。对于中小型电镀废水处理厂来说,是一种经济可行的废水处理手段,能够保障电镀废水处理企业的健康、可持续发展。在船舶废水的处理中也有较好适用性,但微波技术在实际应用中连续性较差,与吸附过程的自动化对接较困难,从而限制了其在工业上的进一步应用。同时微波辐照对废水中多种有机成分降解性能不一,对有机废水的降解无法一次完成,还需要进一步研究成熟的工艺。但是随着微波技术理论研究与实际操作经验的不断完善,其一定能在废水降解领域获得更广泛的应用,并带来巨大的工业效益和社会效益。

微波化学污水处理技术与传统的污水处理方法相比较,其突破性是其以“极性分子理论”为基础,利用微波对水中的极性物质进行选择性地分子加热,使水中物质的分子选择性地被快速加热至超过1400℃的高温,从而强烈促进水中物质的催化作用、穿透作用、固体物之间的凝聚作用等物理、化学反应,以达到污水处理的目的。实验表明:微波对水中的重金属分子具有很强的吸附、凝聚作用,对水中有机物具有很强的破坏氧化作用、还原作用以及灭菌作用等功能。其优势在于水中的物质分子吸收微波能后可直接将微波能转化为热能,而水流的温升很小,因此不会给被处理水带入新的污染物,节省处理过程的综合耗能。经微波化学污水处理技术处理后的水,可以全部回收再利用,从而实现污水处理工程的实用、高效、节能、环保、低运行费用。

微波技术与一些新的废水处理技术联用开辟了处理难降解有机废水的新途径。

参考文献

- [1] 黄卡玛,刘永清,唐敬贤,等.微波化学——一门新兴的交叉科学[J].电子科技导报,1994(1):20-21.
- [2] 王剑虹,严莲荷,周申范,等.微波技术在环境保护领域中的应用[J].工业水处理,2003,23(4):18-22.
- [3] 王鹏.环境微波化学技术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [4] Cravotto, G., Carlo, S.D., Ondruschka, B., *et al.* (2007) Decontamination of Soil Containing POPs by the Combined Action of Solid Fenton-Like Reagents and Microwaves. *Chemosphere*, **69**, 1326-1329. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.078>

- [5] 姜思朋, 王鹏, 张国宇, 洪光, 马慧俊. 微波诱导氧化法处理 BF-BR 染料废水[J]. 中国给水排水, 2004(4): 13-15.
- [6] Menéndez, J.A., Inguanzo, M. and Pis, J.J. (2002) Microwave-Induced Pyrolysis of Sewage Sludge. *Water Research*, **36**, 3261-3264. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00017-9)
- [7] Liu, L.X. (2010) Environmental Harmless Plating and Organic Matter in Sewage Treatment Process. *China Science and Technology*, No. 26, 66-67.
- [8] 秦丽婷, 李岳妹, 秦玉珠, 李智, 王雅珍. 微波化学工艺处理电镀废水的工艺原理分析[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2016, 32(13): 28-29.
- [9] 马慧俊. 微波诱导氧化法处理染料废水工艺技术研究[C]//中国化学会应用化学学科委员会. 中国化学会第七届水处理化学大会暨学术研讨会论文集, 2004: 5.
- [10] Raquel, S., Blanca, C., Malcolm, Y., et al. (2002) Microwave Decomposition of a Chlorinated Pesticide (Lindane) Supported on Modified Sepiolites. *Applied Clay Science*, **22**, 103-113. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00132-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00132-1)
- [11] 吴长, 姜明辉, 张俊. 微波化学技术在船舶生活污水处理上的应用分析[J]. 科技风, 2013(14): 119.
- [12] Zhang, M.J., Fu, W.J., Fu, Z.J., et al. (2014) Mercury and Other Heavy Metal Pollution in Soil-Vegetation System around Compact Fluorescent Lamp Production Town in China. *Applied Mechanics & Materials*, **651-653**, 1446-1449. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.651-653.1446>
- [13] 徐来潮, 樊伟, 陈理, 等. 2007~2014 年绍兴地区蔬菜中重金属污染调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(6): 687-691.
- [14] 艾智慧. 微波/超声辅助光催化降解氯酚的研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
- [15] 王罗春, 周俊, 朱玲燕. 微波辅助 - 活性炭法处理电厂 EDTA 锅炉清洗废水可行性研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 347-351.
- [16] Chen, Y.L., Ai, Z.H. and Zhang, L.Z. (2012) Enhanced Decomposition of Dimethyl Phthalate via Molecular Oxygen Activated by Fe-Fe₂O₃/AC under Microwave Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **235-236**, 92-100. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.015>
- [17] 张锋. 基于微波技术的有机废水降解研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(9): 1775-1776, 1780.
- [18] 先钧. 微波辐照技术在催化化学中的应用进展[J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2000(5): 62-63.
- [19] Estel, L., Bonnet, C., Ledoux, A. and Cenac, A. (2003) Microwave Heating of Catalyst Bed with Resonant Modes. *International Journal of Heat and Technology*, **21**, 147-154.
- [20] Dinesen, T.R.J., Tse, M.Y. and Depew, M.C. (1991) A Mechanistic Study of the Microwave Induced Catalytic Decompositions of Organic Halides. *Research on Chemical Intermediates*, **15**, 113-127. <https://doi.org/10.1163/156856791X00020>
- [21] Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H. (1987) The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, **9**, 335-342. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- [22] Alnaizy, R. and Akgerman, A. (2000) Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Advances in Environmental Research*, **4**, 233-244. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00024-1)

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2576-1110, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mc@hanspub.org