

臭氧催化氧化深度处理造纸废水的试验研究

刘婉岑, 宋堃铭, 张玉芬

(金风环保有限公司, 北京 100176)

[摘要] 广东东莞某一家造纸企业污水处理系统的生化池出水具有色度高、难降解的特点。采用臭氧催化氧化工艺深度处理该废水, 探究了空速、臭氧投加量以及 O_3 、 H_2O_2 物质的量比对 COD 去除率的影响。通过试验优选出空速为 7 h^{-1} , 臭氧投加量为 70 g/t , O_3 、 H_2O_2 物质的量比为 0.5 时, 出水 COD 满足 GB 18918—2002 一级 A 的要求, 为臭氧催化氧化在造纸废水中的应用提供技术支撑。

[关键词] 臭氧催化氧化; 臭氧/双氧水; 造纸废水; 深度处理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0154-04

Advanced treatment paper-making wastewater by catalytic ozonation

LIU Wancen, SONG Kunming, ZHANG Yufen

(Goldwind Environmental Protection Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: The effluent of biochemical tank of the sewage treatment system had the characteristics of high chromaticity and refractory, which was from of a paper-making company in Dongguan, Guangdong. The catalytic ozonation process was used for advanced treatment of paper-making wastewater. The effects of space velocity, ozone dosage and the molar ratio of ozone/hydrogen peroxide on the removal rate of COD were investigated. Results showed that the optimal conditions: space velocity was 7 h^{-1} , the dosage of ozone was 70 g/t , and the molar ratio of ozone/hydrogen peroxide was 0.5. Under optimal conditions, the COD of the effluent reach Grade A of GB 18918—2002, providing technical support for the application of catalytic ozonation in paper-making wastewater.

Key words: catalytic ozonation; O_3/H_2O_2 ; paper-making wastewater; advanced treatment

受国家环保政策影响, 某造纸厂废纸供应发生较大变化, 进口废纸使用量不断缩减, 国内废纸使用量不断上升, 并使用了部分替代纤维原料(如木粉、木纤维), 造成纸机排放的污水成分发生较大变化, 存在较多不可分解或难分解的污染物, 使得现有污水处理系统的出水难以达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 排放标准。

臭氧氧化法具有氧化能力强、反应快、使用方便的特点, 近年来广泛用于废水的深度处理^[1]。周浪^[2]调研了 Al_2O_3 负载 ZnO 催化剂的臭氧氧化效果, 结果表明, 其可有效处理造纸废水中的 COD。焦东等^[3]以 COD 为评价指标, 研究发现, 与未添加催化剂的臭氧直接氧化相比, 臭氧催化氧化增强了对造纸废水中污染物的去除效果, COD 去除率提高了 15.3%。庄海峰等^[4]利用秸秆制备的活性炭催化剂进行臭氧催化氧化研究, 可去除造纸污水 74% 的 COD。

此外, 臭氧与双氧水的协同也可提高对废水中 COD 的降解。奉明^[5]利用 O_3/H_2O_2 高级氧化技术处理实验室有机废水, 投加双氧水后, 能有效增强对 COD 的去除。陈炜鸣等^[6]研究发现, 采用 O_3/H_2O_2 工艺处理垃圾渗滤液时, O_3/H_2O_2 工艺优于单独的臭氧, 对 COD 的降解增加了 11.01%。马静^[7]发现臭氧和过氧化氢联用时, 对造纸废水的 COD 去除率达到 68.25%。

本研究考察了催化剂装填量、空速、臭氧投加量对出水 COD 的影响; 在最优催化剂装填量和空速下, 考察双氧水投加对臭氧催化氧化的增强效果, 为造纸废水的深度处理提供了参考。

1 实验材料与方法

1.1 进水水质

实验采用的造纸废水取自广东省东莞市某造纸厂内污水处理厂。IC 塔出水经过缺氧和 MBBR 的生

物处理工艺后由二沉池出水。生化出水的COD为189.13 mg/L、总氮为14.45 mg/L、氨氮为2.32 mg/L、pH为7.89,废水呈黄色。生化出水经过混凝和砂滤后,进入臭氧催化氧化单元。实验在常温下进行。本次中试试验使用了A型催化剂和B型催化剂2种催化剂。其中A型催化剂的载体为氧化铝、B型催化剂的载体为活性炭,2种催化剂的活性组分都是过渡金属等。

1.2 实验装置

臭氧中试装置工艺流程见图1。

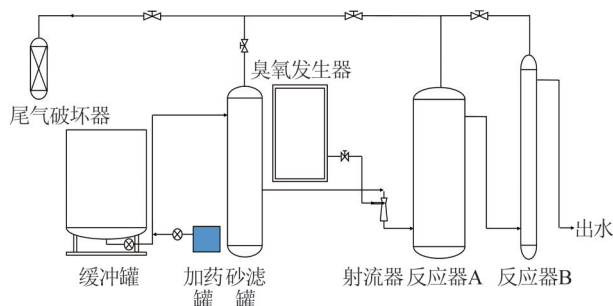


图1 臭氧中试装置工艺流程

Fig. 1 Process flow of ozone oxidation pilot equipment

由图1可知,臭氧催化氧化中试装置的主要流程为:缓冲罐—砂滤罐—射流器—臭氧反应器—出水。其中缓冲罐起到均匀水质的作用,砂滤罐可有效去除进水中的悬浮物(SS),射流器通过产生微气泡,更好地实现气水混合以提高臭氧的溶解度。实验采用青岛国林实业股份有限公司的CF-G-2-300G型臭氧发生器,臭氧发生器的工作压力通过调节O₂钢瓶减压阀、管路上的微调阀、放空闸阀的开度来实现。其中臭氧流量和功率决定臭氧浓度。本次实验所用臭氧反应器为1个直径0.6 m、总高度2 m的不锈钢材质的反应器A和1个直径0.2 m、总高度2.3 m的PVC材质的反应器B,产生的尾气经尾气破坏器处理。

1.3 实验设计

(1)单独使用反应器A,探究A型催化剂装填量和空速对COD去除的影响;(2)单独使用反应器A,在催化剂装填量和空速一定时,探究臭氧投加量对COD去除率的影响;(3)将反应器A与反应器B联用,探究臭氧催化氧化和O₃/H₂O₂催化氧化对造纸废水中COD的去除效果。

1.4 分析方法

COD采用哈希仪器(DR3900)测定,总氮(TN)及氨氮(NH₄⁺-N)由连华试剂测定。臭氧投加量由臭氧浓度、进水流量决定,臭氧投加量则可根据式(1)计算。

$$A = \frac{C \times V_g}{V_L} \quad (1)$$

式中:A——臭氧投加量,g/t;

C——臭氧质量浓度,mg/L;

V_g——臭氧体积流速,m³/h;

V_L——处理水量,m³/h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂装填量的选择

在进水流量为0.5 m³/h,臭氧投加量为150 g/t的条件下考察反应器A在催化剂装填量分别为68、136、180 L下对COD去除效果的影响。结果表明,随着催化剂装填量的增加,COD去除率也逐渐增加,O₃:ΔCOD分别为2.22、1.76、2.67。后期反应器A中催化剂装填高度为0.24 m时,COD去除率在30%左右,这可能是因为实验后期,造纸废水的生化出水,先经过高密沉淀池—砂滤罐后,再进入到臭氧反应器,进水的COD降低而造成的。为了降低投资成本,在后续实验过程中,反应器A装填了0.24 m的A型催化剂,催化剂的装填体积为68 L。

2.2 空速的选择

保持臭氧流量(0.6 m³/h)和臭氧质量浓度(120.0 mg/L)一定时,考察空速对COD去除率的影响,结果表明,在空速分别为3.98、7.37、12.53 h⁻¹下,臭氧催化氧化对COD的去除率分别为33.85%、42.12%、37.41%,臭氧出水的COD分别为86、79、85 mg/L,O₃:ΔCOD分别为6.57、2.40、1.69。空速为7 h⁻¹时的COD去除效果最好,此时O₃:ΔCOD为2.40。空速越高,单位时间单位体积催化剂处理的水量越多,催化剂的用量就越少、投资成本就越低。

2.3 臭氧投加量的选择

除了臭氧自身对污染物的氧化作用,臭氧在催化剂的作用下生成的不具有选择性的羟基自由基(·OH),可将大分子的污染物转化为小分子的污染物^[8]。臭氧投加量会影响着高活性的·OH数量,是影响臭氧氧化效果的关键因素。反应器A中装

填 68 L 的 A 型催化剂, 反应器 B 中装填 60 L 的 B 型催化剂, 反应器 A 与反应器 B 串联, 高密沉淀池出水为臭氧单元的进水。在空速为 7 h^{-1} 的条件下, 考察不同臭氧投加量对 COD 去除效果的影响, 结果见图 2。

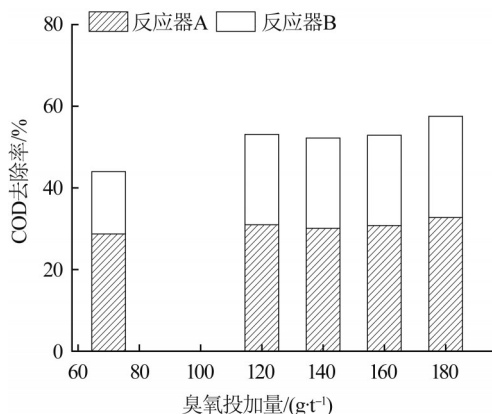


图 2 臭氧投加量对 COD 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of ozone dosage on COD removal

由图 2 可知, 臭氧投加量为 70 g/t 时的 COD 总去除率较低 (45%)。当臭氧投加量 $\geq 120 \text{ g/t}$ 时, COD 总去除率高于 50%。可以发现, 空速一定时, 随着臭氧投加量的增加, COD 总去除率增加, 但是反应器 A 的 COD 去除率基本不变, 这表明臭氧投加量为 120 g/t 时, 已达到反应器 A 的 COD 去除的峰值, 增大臭氧投加量, 反应器 A 对 COD 的去除率稳定在 30% 左右, 反应器 B 对 COD 的去除率稳定在 22% 左右。可以发现, 臭氧投加量分别为 120、140、160 g/t 时, 对 COD 的去除效果差别并不明显, 因为自由基链反应过程包括链反应的开始、链反应的传递和链反应的终止, 可能最低臭氧投加量 (120 g/t) 就足以诱发自由基链反应发生, 所以再增加臭氧投加量对反应过程没有影响, 即对 COD 的去除效果差别并不明显。臭氧投加量为 180 g/t 时, 臭氧出水的 COD 可达到要求 (48 mg/L), 此时 $\text{O}_3:\Delta\text{COD}$ 为 2.75。

反应器 A 和反应器 B 联用时的 IC 进水、二沉池出水、反应器 A 出水和反应器 B 出水见图 3。

由图 3 可知, IC 塔进水中的杂质较多, 经过生化处理后, 生化池出水的色度仍然较高, 经过臭氧反应器处理后, 对造纸废水的色度有很好的去除效果。

由于臭氧投加量为 70 g/t 时, 臭氧单元的出水 COD 未达标, 因此考虑通过投加双氧水进行臭氧氧

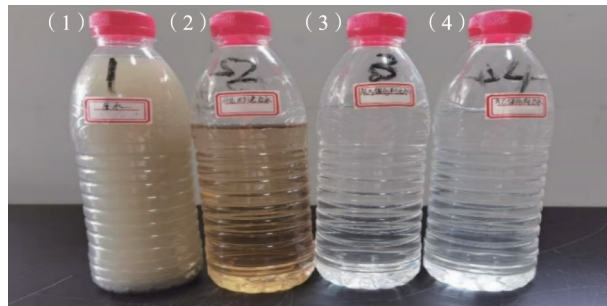


图 3 IC 塔进水 (1)、生化池出水 (2)、反应器 A 出水 (3)、反应器 B 出水 (4)

Fig. 3 Influent of IC reactor (1), effluent of biochemical pond (2), effluent of reactor A (3), effluent of reactor B (4)

化的性能强化。

2.4 双氧水对臭氧单元的强化效果

双氧水参与臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的总反应式为 $2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\cdot\text{OH} + 3\text{O}_2$, 计算可知理论条件下双氧水和臭氧的最优物质的量比应为 0.5。在不同的试验研究和实际的水处理过程中, 不同的进水成分差异很大, 此外由于运行条件的不同, 一些研究者也报道了其他最优物质的量比, 范围在 0.5 至 1.4 之间^[9-10]。为了进一步降低运行成本, 即降低臭氧的投加量, 需要考察臭氧催化氧化和双氧水协同降解的效果。

造纸废水经过反应器 A (装填有 68 L 的 A 型催化剂) 和反应器 B (装填有 60 L 的 B 型催化剂) 处理。在空速为 7 h^{-1} , 臭氧投加量为 70 g/t 的条件下, 探究不同 H_2O_2 、 O_3 物质的量比对臭氧单元 COD 去除的强化效果, 结果见图 4。

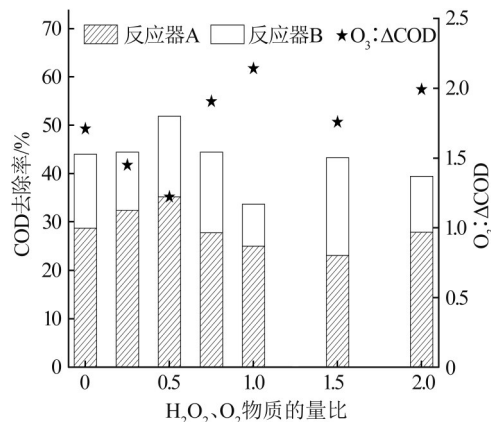


图 4 H_2O_2 、 O_3 物质的量比对 COD 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of H_2O_2 、 O_3 on COD removal

由图 4 可知, 臭氧单元的 COD 去除率在 45%~

55%之间波动, O_3 : ΔCOD 为1.2~2.4。 H_2O_2 、 O_3 物质的量比分别为0.25、0.5、0.75时,COD的总去除率优于未添加双氧水的空白对照。可以发现, H_2O_2 、 O_3 物质的量比为0.5时,COD去除率为51.85%,此时 O_3 : ΔCOD 降低为1.2,臭氧出水COD为50 mg/L。在 H_2O_2 、 O_3 物质的量比>1.0时COD去除率降低。当 H_2O_2 、 O_3 物质的量比分别为1.5和2.0时,臭氧单元对COD的去除效果低于 H_2O_2 、 O_3 物质的量比为0时。这是由于一定的浓度范围内的双氧水可以促进臭氧产生高浓度的 $\cdot OH$,但是双氧水浓度过高时,双氧水及其生成的中间体会消耗 $\cdot OH^{[11]}$,降低了 $\cdot OH$ 的浓度,COD去除率降低。

3 结论

造纸废水进水水质波动较大,本次实验发现反应器A与反应器B联用,在空速为 $7 h^{-1}$ 、臭氧投加量为180 g/t时,臭氧出水的COD可达到要求,此时 O_3 : ΔCOD 为2.75。在此基础上,投加双氧水,结果表明,臭氧与双氧水协同处理的效果更好,在空速为 $7 h^{-1}$ 、臭氧投加量为70 g/t, H_2O_2 、 O_3 物质的量比为0.5时,臭氧出水的COD可达到要求,此时 O_3 : ΔCOD 为1.2。

参考文献

- [1] 张耀辉,高柳,徐军,等. 臭氧催化氧化处理化学镀镍废水[J]. 环境工程学报,2020,14(2):342-348.
ZHANG Yaohui, GAO Liu, XU Jun, et al. Treatment of electroless nickel-plating wastewater by ozone catalytic oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 342-348.
- [2] 周浪. Al_2O_3 负载ZnO催化臭氧氧化处理造纸废水的研究[J]. 中国造纸学报,2020,35(3):65-69.
ZHOU Lang. Catalytic ozonation treatment of papermaking wastewater by Al_2O_3 loaded with ZnO[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2020, 35(3): 65-69.
- [3] 焦东,武书彬. 臭氧氧化深度处理造纸废水以及过程优化[J]. 中国造纸,2020,39(10):33-37.
JIAO Dong, WU Shubin. Advanced treatment of papermaking wastewater by ozonation and process optimization[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(10): 33-37.
- [4] 庄海峰,黄海丽,徐科龙,等. 非均相催化臭氧氧化深度处理造纸废水的性能[J]. 工业水处理,2017,37(6):30-34.
ZHUANG Haifeng, HUANG Haili, XU Kelong, et al. Advanced treatment of paper-making wastewater by heterogeneous catalytic ozonation[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(6): 30-34.
- [5] 奉明. O_3/H_2O_2 高级氧化技术对实验室有机废水处理研究[J]. 广州化工,2019,47(16):65-67.
FENG Ming. Study on advanced oxidation process with O_3/H_2O_2 for laboratory organic wastewater treatment[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(16): 65-67.
- [6] 陈炜鸣,张爱平,李民,等. O_3/H_2O_2 降解垃圾渗滤液浓缩液的氧化特性及光谱解析[J]. 中国环境科学,2017,37(6):2160-2172.
CHEN Weiming, ZHANG Aiping, LI Min, et al. Decomposition of organics in concentrated landfill leachate with ozone/hydrogen peroxide system: Oxidation characteristics and spectroscopic analyses[J]. China Environmental Science, 2017, 37(6): 2160-2172.
- [7] 马静. O_3/H_2O_2 +混凝法深度处理制浆造纸废水的试验研究[D]. 郑州:郑州大学,2011.
MA Jing. The experimental study on advanced treatment of pulp and paper wastewater based on ozone-hydrogen peroxide and coagulation[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [8] 吴晓慧,肖羽堂,孙临泉,等. 臭氧催化氧化耦合MBR深度处理垃圾渗滤液试验[J]. 工业水处理,2020,40(3):78-80.
WU Xiaohui, XIAO Yutang, SUN Linquan, et al. Experiment study on ozone catalytic oxidation coupled with MBR for advanced treatment of landfill leachate[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(3): 78-80.
- [9] 李学艳,高乃云,沈吉敏,等. O_3/H_2O_2 降解水中致嗅物质2-MIB的效能与机理[J]. 环境科学学报,2009,29(2):344-352.
LI Xueyan, GAO Naiyun, SHEN Jimin, et al. Efficiency and mechanism of degradation of 2-MIB by O_3/H_2O_2 in water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(2): 344-352.
- [10] 石枫华,马军. O_3/H_2O_2 与 O_3/Mn 氧化工艺去除水中难降解有机污染物的对比研究[J]. 环境科学,2004(1):72-77.
SHI Fenghua, MA Jun. Comparative study on O_3/H_2O_2 and O_3/Mn processes for removal of refractory organics in water[J]. Environmental Science, 2004(1): 72-77.
- [11] CHEDLY T, LATIFA B, LOUBNA M, et al. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems[J]. J. Hazard. Mater., 2007, 140(1/2): 316-324.

[作者简介] 刘婉岑(1996—), 硕士。电话:19800360335, E-mail: liuwancen@goldwind.com。通讯作者:张玉芬, 博士, 高工。电话:13439213907, E-mail: zhangyufen@goldwind.com。

[收稿日期] 2021-11-16(修改稿)