文章编号:1671-2021(2009)04-0747-06

臭氧高级氧化技术处理印染废水

胡俊生[1],任雪冬[2],郝苓汀[1],邹文基[1],刘 键[3]

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168; 2. 辽宁省分析科学研究院,辽宁 沈阳 110015; 3. 中国石油天然气管道工程有限公司东北分公司,辽宁 沈阳 110031)

摘 要:目的 研究臭氧氧化技术处理印染废水的效果,并探讨加入 H_2O_2 和 MnO_x-GAC 催化剂对臭氧氧化处理印染废水效果的影响. **方法** 依据臭氧高级氧化的机理,通过静态试验,分别考察了在印染厂二级废水臭氧氧化处理过程中,控制不同的 H_2O_2 和 O_3 物质的量的比和 MnO_x-GAC 催化剂投加量对印染废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 去除率的影响. **结果** 在试验废水循环流量为 15 L/h,O_3 投加量为 5.3 mg/(L·min)的条件下,适宜的 H_2O_2 和 O_3 物质的量比为 0.8,臭氧氧化 30 min 时,废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 去除率分别为 42.3%、94.0% 和 64.7%;此条件下废水中 MnO_x-GAC 催化剂的经济投加量为 24.6 g/L,臭氧氧化 30 min 废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率分别为 59.5%、92.2% 和 76.7%. **结论** 结论 O_3 高级氧化能够有效降解印染废水,在臭氧反应体系中投加 H_2O_2 或 MnO_x-GAC 催化剂可以明显提高降解速率,缩短处理时间,降低 O_3 耗量.

关键词:臭氧氧化;高级氧化技术;降解;印染废水

中图分类号:X703 **文献标志码:**A

0 引 言

现代工业的发展使含有高浓度难生化降解有机污染物的工业废水日益增多,其大量的排放造成严重环境污染,而常规的物理、化学和生物方法在技术和经济上已难以满足净化处理的要求. 随着研究的深入,高级氧化处理技术应运而生,且因其具有巨大潜力及独特的优势而获得显著进展[1-13]. 与其他传统水处理技术相比,高级氧化技术的基础是运用电、光辐照、催化剂,有时还与氧化剂结合在反应中产生活性极强的羟基自由基(·OH),其氧化能力(氧化还原电位为 2.80 V)仅次于氟(氧化还原电位为 2.87 V),是目前已知在水处理中应用的最强的氧化剂[4],而且作为反应的中间产物,它可以诱发后面的链反应. ·OH 与水中绝大多数有机物的反应速率常数均在 $10^8 \sim 10^{10}(mol/L)^{-1}s^{-1}$[4-5],可直接与有机物之间加成、取代、电子转移或断键等使水体中的大分子有机物降解为低毒或无毒的小分子物质,乃至直接降解为 CO_2、H_2O 等,不会产生二次污染[6-8].

我国的印染废水数量巨大,其中含有大量有机物,COD 值高,色泽深,组成随生产条件的频繁改变而改变,用传统的生化方法进行处理,治理合格率较低[11-12]. 笔者通过试验研究了臭氧高级氧化处理印染废水的效果,探讨了 O_3/H_2O_2 耦合氧化系统和 O_3/MnO_x-GAC 非均相催化氧化系统处理印染废水的适宜操作条件,为 O_3 氧化技术处理印染废水的工业应用提供参考.

1 O_3/H_2O_2 氧化过程反应机理

用复合氧化剂分解水中的有机污染物比单一氧化剂 O_3 或 H_2O_2 的处理速率显著加快,其原因是复合氧化剂产生的氧化作用不同于单一 O_3 或 H_2O_2 自身的氧化作用. 在 O_3 水溶液中添加 H_2O_2 可提高 O_3 进入水中的质量迁移(提高因子为 1.7)[13-14],增强了 O_3 分解产生·OH 的能力,提高氧化效率. 由于·OH 的发生量取决于 O_3 和 H_2O_2 的用量,因而直接影响到 COD_{Cr} 的脱除效果[11].

收稿日期:2008-03-26
基金项目:建设部科技攻关项目(2008-K7-25)
作者简介:胡俊生(1968—),男,副教授,主要从事环境污染控制理论与技术研究.

Langlais 等提出 O_3 的自分解可以通过与水中 OH^- 反应生成 HO_2^- 而显著加快[15]. 其反应为

$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$

当溶液中存在 H_2O_2 时,会分解产生 HO_2^-:

$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$

上述反应生成的 HO_2^- 是·OH 形成的诱发剂,·OH 一旦形成,就会引发链反应的传播过程:

$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2\cdot + O_3^-$

$HO_2\cdot \rightarrow H^+ + O_2^-\cdot$

$O_2^-\cdot + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-\cdot$

$O_3^-\cdot + H^+ \rightarrow O_2 + \cdot OH$

$\cdot OH + O_3 \rightarrow HO_2\cdot + O_2$

$\cdot OH + HO_2^- \rightarrow HO_2\cdot + OH^-$

$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$

链的终止反应为

$\cdot OH + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2$

同时溶液中也存在如下平衡:

$H_2O_2 \leftrightarrow OH^- + H^+$

若溶液中存在有机污染物,它会和·OH 以及 O_3 发生氧化反应:

P(有机污染物) + ·OH→产物(或中间产物)

P(有机污染物) + O_3→产物(或中间产物)

Glaze 等的研究[5]表明,增加 O_3 水溶液的 pH 值或向其中添加 H_2O_2 能极大提高·OH 的产生量和速率,并能将水溶液中的·OH 物质的量浓度维持在较高的水平. 随 pH 值增加,氧化速率增大,在 pH<7 时,反应过程为直接 O_3 氧化反应控制;碱性条件下,有机物的降解过程为自由基反应控制,反应速率显著加快. H_2O_2 加入起催化产生·OH 自由基的作用[15-16]. 所以 O_3/H_2O_2 体系应在略偏碱性条件下进行,这有利于·OH 的形成,H_2O_2 和 O_3 的初始物质的量的比应控制在适宜的值,过量的 H_2O_2 会起到·OH 清除剂的作用,反而降低氧化速率[2,17].

与其他高级氧化法相比,O_3/H_2O_2 法不需要 UV 分子活化,即使在浊度较高的水中仍然运行良好,且不引入新的污染物质. 日本从 20 世纪 70 年代后期开始研究 O_3/H_2O_2 系统处理高浓度有机废水,美国则在 80 年代将 O_3/H_2O_2 系统用于处理城市污水中[17].

2 试 验

2.1 试验用水样

选用某印染厂已经过生化处理的二沉池出口废水为试验用水样,其水质有关指标如表 1 所示.

表 1 印染废水的水质指标

指标	数值	指标	数值
COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	286	UV_{254}	3.35
色度/倍	100	pH 值	8.10

根据 O_3/H_2O_2 氧化反应机理在碱性条件下应有较快的反应速率,但是氧化反应降解有机物的过程中会产生大量的·OH 捕获剂,如碳酸盐和碳酸氢盐等,这些物质能够终止自由基链反应,从而极大地降低 O_3 的利用率[17]. 所以试验中对水样的 pH 值不进行调节.

2.2 试验用催化剂

将 300 g 经过预处理的颗粒活性炭在 3 L 质量浓度为 10 kg/m^3 的硝酸锰溶液中浸渍 12 h,滤除水分,在 120 ℃烘箱中干燥 6 h,然后放入马福炉中升温(15 ℃/min)到 450 ℃,保持 4 h. 自然冷却即得到试验用 MnO_x-GAC 催化剂.

2.3 试验装置及流程

试验装置如图 1 所示. 在反应器(直径 0.1 m,高 1.8 m)内加入印染废水水样,水柱高 1.1 m;通过臭氧发生器(XFZ-5 型,清华大学制造)制备臭氧通过反应器底部的布气装置进入反应器,反应器中的臭氧尾气经臭氧破坏器分解后排出. 试验废水以 15 L/h 的流量经循环泵在反应器中循环流动,O_3 采用连续投加方式,投加量控制为 5.3 mg/(L·min),H_2O_2 经蠕动计量泵(东北电力学院制造)按照一定的 H_2O_2/O_3 连续加入,每次试验进行 30 min,试验中每 5 min 取样分析一次.

1. 柱状反应器;2. 臭氧生器;3. 臭氧破坏器;4. H_2O_2 储槽;5. 循环泵;6. 蠕动定量泵;7. 布气板;8. 催化剂料层;9. 液面.

图 1 试验装置示意图

2.4 试验用分析方法

气相中的 O_3 质量浓度用碘量法测定,液相中的 O_3 质量浓度用靛蓝盐法测定[18],H_2O_2 质量浓度采用草酸钛钾法测定[19]. 废水的 pH 值用 pH 计(pHS-3C,上海雷磁仪表厂)测定,COD_{Cr} 用重铬酸钾法测定[20],UV_{254} 采用分光光度计法测定[20],色度采用稀释倍数法测定[20].

H_2O_2 与 O_3 的物质的量的比(H/O)为

$$H/O = \frac{\text{液相中的 } H_2O_2 \text{ 物质的量}}{\text{液相中的 } O_3 \text{ 物质的量}}, \quad (1)$$

去除率 η 表示为

$$\eta = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中:c_0 为初始的 COD_{Cr}(或色度、UV_{254} 吸光度),c 为处理后的 COD_{Cr}(或色度、UV_{254} 吸光度).

3 试验结果与讨论

3.1 H_2O_2 和 O_3 的投加比例对处理效果的影响

按照试验流程,选取 H/O 分别为 0、0.4、0.6、0.8 和 1.2 进行试验,结果如图 2、图 3 和图 4 所示.

由图 2、3、4 可以看出,随着处理时间的增加,液相中 H_2O_2 加入量的增大,印染废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 去除率均明显提高. 单独加入 O_3,处理时间为 5 min 时废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率分别为 9.0%、38.9% 和 18.5%,而当处理时间为 30 min 时废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率分别提高到 37.5%、82.2% 和 57.5%. 在液相中加入 H_2O_2 使 O_3 对印染废水的处理效果有明显的提高,并随着 H/O 增加,印染废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率有一定的提高,当 $H/O = 0.8$ 时,处理 30 min,废水的 COD_{Cr}、色度

图 2 不同 H/O 对 COD_{Cr} 去除率的影响

图 3 不同 H/O 对色度去除率的影响

图 4 不同 H/O 对 UV_{254} 去除率的影响

和 UV_{254} 去除率分别比不投加 H_2O_2 时提高 4.8%、11.8% 和 7.2%;但当 H/O 超过 0.8 时,随着 H/O 提高,废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 去除率反而下降. 可见,液相中 H_2O_2 加入量有一个最佳值.

由于 H_2O_2 的引入加快了 O_3 分解生成·OH 的速率,使混合体系中的·OH 产生量和速率有了很大提高,水溶液中的·OH 物质的量浓度维持在较高的水平,进一步促进氧化反应的进行,所以采用 O_3/H_2O_2 高级氧化工艺可显著地提高水中难降解有机污染物的氧化速度和降解效率;与单独 O_3 氧化相比,达到相同的处理效果,可以大幅度减少 O_3 的投加量,缩短处理时间. 但当 H_2O_2 的量超过一定范围,$H/O > 0.8$ 时,将使废水的 pH 值显著降低,造成 O_3 分解速度降低,加之 H_2O_2 也可捕获·OH,使 COD 的去除率随之降低.

在 O_3/H_2O_2 系统中,生成·OH 的总反应方程式可归纳为[5]

$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2\cdot OH + 3O_2$

在理论上,纯水中 H/O 应为 0.5,但由于废水中存在多种自由基引发剂和清除剂的影响,H_2O_2/O_3 实际最优物质的量的比与纯水中的理论值不同[21],而与印染废水的水质有关. 本试验的最合适 H/O 为 0.8,30 min 废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 去除率分别为 42.3%、94.0% 和 64.7%. 当 $H/O < 0.8$ 时,增加 H_2O_2 投加量有利于提高处理效果,当 $H/O > 0.8$ 时,去除率反而降低,与文献[2,13,16-17,21]得到的结果是一致的.

3.2 催化剂对印染废水处理效果影响

在臭氧氧化系统中加入固体催化剂,构成非均相催化氧化系统,可以提高氧化剂 O_3 的利用率[9-10,15]. 试验中选用 MnO_x-GAC 催化剂,考察了不同催化剂用量对 O_3 氧化降解印染废水效果的影响. 向 O_3 反应体系中分别加入 8.2 g/L、16.4 g/L、24.6 g/L 和 32.8 g/LMnO_x-GAC 催化剂进行催化臭氧化试验,结果如图 5、图 6 和图 7 所示.

从试验结果可以看出,加入 MnO_x-GAC 催化剂可明显提高印染废水的处理效果. 随着 MnO_x-GAC 催化剂投加量的增加,印染废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 去除率提高,MnO_x-GAC 催化剂投加量分别为 8.2 g/L、16.4 g/L、24.6 g/L 和 32.8 g/L,处理为 30 min 时,废水的 COD_{Cr} 去除率比不加催化剂时分别提高了 10.4%、15.5%、22.0% 和 24.6%,色度去除率比不加催化剂时分别提高了 5.8%、5.8%、10.0% 和 1.9%,UV_{254} 去除率比不加催化剂时分别提高了

图 5 催化剂投量对 COD_{Cr} 去除率的影响

图 6 催化剂投量对色度去除率的影响

图 7 催化剂投量对 UV_{254} 去除率的影响

11.9%、16.8%、19.2% 和 21.1%.

在 O_3 氧化系统中加入 MnO_x-GAC 催化剂可以明显提高臭氧氧化反应速率,一方面是由于 MnO_x-GAC 催化剂促进了 O_3 分子分解产生更多具有强氧化能力的·OH,使溶液中·OH 物质的量浓度增大,提高氧化速率;另一方面,催化剂的表面吸附作用使有机物和 O_3 分子及·OH 在催化剂表面富集而提高了氧化反应速度.

印染废水催化臭氧化速率随着催化剂投加量的增加而增大,但催化剂的投加存在一个经济投加量,在本试验条件下,增加催化剂的加入量,废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率均有所提高,但当催化剂的加入量超过 24.6 g/L 时,废水的 COD_{Cr} 和 UV_{254} 的去除率提高的幅度减小,废水色度的去除率反而降低. 色度的去除率降低的原因可能是加入过多的催化剂后,少量的锰被氧化为高锰酸盐,使水样呈现一定的粉红色. 所以本试验适宜的催化剂投加量为 24.6 g/L,处理 30 min 时废水的 COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率分别为 59.5%、92.2% 和 76.7%.

4 结 论

(1) 采用 O_3/H_2O_2 耦合氧化系统和 O_3/MnO_x-GAC 非均相催化氧化系统均可极大提高·OH 的产生量和速率,明显提高臭氧化降解效率,减少 O_3 耗量,且不引入新的污染物质.

(2) 在本试验条件下,适宜的 H/O 为 0.8,30 min COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率分别为 42.3%、94.0% 和 64.7%.

(3) 在本试验条件下,适宜的催化剂投加量为 24.6 g/L,30 min COD_{Cr}、色度和 UV_{254} 的去除率分别为 59.5%、92.2% 和 76.7%.

参考文献:

[1] Castillo L A, Sillet A, Roussy J, et al. Treatment of high organic-loaded effluents rivera[J]. Water Science and Technology, 2000, 38(11): 115-118.

[2] 胡俊生,李春荣,徐志荣,等. UV/H_2O_2 法降解水中阴离子表面活性剂[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2007, 23(4): 639-642.

[3] 胡俊生,徐志荣,李春荣,等. 水体中对氯苯酚的电化学降解研究[J]. 沈阳建筑大学学报:自然科学版, 2007, 23(5): 822-825.

[4] Hoigne J. Chemistry of aqueous ozone and transformation pollutants by ozonation and advanced oxidation processes[C]//Hrubec J. The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin: Springer Verlag, 1998: 83-141.

[5] Glaze W H, Kang J W. Advanced oxidation processes description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28(8): 1573-1580.

[6] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for treatment[J]. Chem. Rev., 1993, 93(2): 671-698.

[7] Oliviero L, Barbier J, Duprez D. Wet air oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 40: 163-184.

[8] Zepp R G, Faust B C, Holgen J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions(pH3-8) of Iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction[J]. Environ. Sci. Technol, 1992, 26(3): 313-319.

[9] Tarkovskaya I A. Metal-substituted carbon catalysts for purification and analysis of groundwater and wastewater[J]. Khimiyai Tekhnologiya Vody, 1997, 19(2): 143-149.

[10] 朱世云,李道棠. 有机染料废水处理研究进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(8): 396-398.

[11] 沈信儒,杨明堞. 高级氧化技术处理印染废水[J]. 净水技术, 2005, 24(4): 25-27.

[12] 雷乐成,汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.

[13] 钟理,詹怀宇. 高级氧化技术在废水处理中的应用研究进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(12): 568-571.

[14] Aetia E M, Reagan K M, Lang J S, et al. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE. Pilot scale evaluations[J]. Journal AWWA, 1998, 80(5): 64-72.

[15] 钟理,李小莹,吕扬效. 高级氧化过程降解废水及其反应机理[J]. 广东化工, 2001(1): 24-26, 29.

[16] 沈慧芳,程江,陈焕钦. 停留技术及其在高级氧化过程中的应用[J]. 华南理工大学学报, 2001, 29(3): 99-102.

[17] 江举辉,虞继舜,李武,等. 臭氧协同产生·OH 的高级氧化过程研究进展及影响因素的探讨[J]. 工业安全与环保, 2001, 27(12): 16-20.

[18] Bader H, Hoigen J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. Water Res., 1981, 15(4): 449-456.

[19] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV)Oxalate[J]. The Analyst, 1980, 150: 950-954.

[20] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[21] 马军,石枫华. O_3/H_2O_2 氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 67-71.

The Treatment of Dyeing Wastewater with Advanced Oxidation Technology of Ozonization

HU Junsheng[1], *REN Xuedong*[2], *HAO Lingting*[1], *ZOU Wenji*[1], *LIU Jian*[3]

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang China, 110168; 2. Liaoning Province Academy of Analytic Science, Shenyang China, 110015; 3. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation Northeast Branch, Shenyang China, 110031)

Abstract: In this paper, the advanced oxidation processes of ozonization technique was used in the treatment of the dyeing wastewater. The efficiency of the dosage of H_2O_2 or catalyst MnO_x-GAC for the treatment of the dyeing wastewater of ozonization was investigated. According to the mechanism of ozonization oxidation, with varied molar ratio of H_2O_2 to O_3 and the catalyst dosage added into the wastewater, the change of the removal rates of COD_{Cr}, chroma and UV_{254} of the dyeing wastewater by ozonization were researched in a batch reactor. When the loop flow rate of the dyeing wastewater was 15L/h, the dosage of O_3 was 5.3 mg/(L·min), the treated time was 30 min, and the suitable molar ratio of H_2O_2 to O_3 was 0.8, the removal rates of COD_{Cr}, chroma and UV_{254} were 42.3%, 94.0% and 64.7% respectively. Under this condition, the optimal catalyst of MnO_x-GAC dosage was 24.6 g/L; the removal rates of COD_{Cr}, chroma and UV_{254} were 59.5%, 92.2% and 76.7% respectively. This study clearly indicated that the treatment of dyeing wastewater with advanced oxidation technology of ozonization was effective; the addition of H_2O_2 or catalyst MnO_x-GAC in the system of ozonization reaction obviously increases the rate of oxidative degradation of the dyeing wastewater by ozonization, shortens the treated time and reduces the O_3 consumption.

Key words: ozonization; advanced oxidation technology; dcqradation; dyeing wastewater