

臭氧化处理造纸废水的实验研究

吴忆宁,刘士锐,任南琪,张颖

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:考察了臭氧化对造纸废水中 COD 的去除和 BOD/COD 比的影响,通过试验证明臭氧化可以彻底氧化造纸废水中部分有机物质为 CO_2 和 H_2O ,同时也能增加造纸废水的可生化性,提高 BOD/COD 比,而且随着投加量的增加去除效果也随之增加.根据试验分析,有机物的臭氧化主要由直接反应(D 反应)和间接反应(R 反应)来完成.在造纸废水中间接反应产生的 OH 自由基被 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 消耗而弱化,因而废水 COD 的去除主要是直接反应作用的结果.

关键词:造纸废水处理;臭氧化;直接反应;间接反应

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1672-0946(2003)04-0394-04

Study on pulping wastewater treatment by ozone oxidation

WU Yi-ning, LIU Shi-rui, REN Nan-qi, ZHANG Ying

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Investigated effects of ozone oxidation on COD removal and B/C of pulping wastewater in this experiment. The results indicated that ozone could oxidize some organic matters of the wastewater to CO_2 and H_2O completely and could improve the BOD/COD ratio of the wastewater. The more was the ozone, the more COD removal was. Direct reaction and indirect reaction carried out the ozone oxidization reaction of organic matter. Concerning pulping wastewater here, because CO_3^{2-} and HCO_3^- consumed OH^- produced by indirect reaction, COD removal was mainly the result of direct reaction.

Key words: pulping wastewater treatment; ozone oxidation; direct reaction; indirect reaction

目前造纸废水的处理在工程上多以某种生物法或化学法为核心处理技术,选用其他辅助处理单元连用,但是从反馈的效果来看,大多数出水只符合三级出水标准,不难看出,我国现在还没有成熟、有效的造纸废水处理工艺,我们一直在这方面做探索.其中利用臭氧氧化进行处理是研究课题之一.

从 1905 年起,臭氧开始在水处理方面得到应用,作为饮用水的消毒剂.近年来,随着工业的发展,环境污染严重,臭氧化作为有效的废水深度处理手段之一,具有氧化能力强,反应快,使用方便,不产生二次污染等一系列优点而逐渐受到人们的

重视.

造纸废水含有木质素,纤维素等很多大分子物质在自然环境中极难降解,也是造成造纸废水难于治理的主要原因.本实验所用的废水取自齐齐哈尔造纸厂.研究的主要目的是考察臭氧对造纸废水 COD 的去除情况,找出较优的处理条件.

1 实验设备

1.1 实验装置

选择如图 1 所示的实验装置,臭氧发生器产生的带有臭氧的空气首先经过可控制的阀门和流量

收稿日期:2003-06-04.

基金项目:国家 863 项目(Nb.2002AA601310).

作者简介:吴忆宁(1968-),女,在读博士,研究方向:污水处理.

计()进入反应瓶,溢出的空气通过湿式流量计(),然后进入吸收瓶,最后从排气口排除.被吸收的臭氧量(臭氧投加量)等于两个流量计的差乘以接触时间,即 $Q_{O_3} = (Q_1 - Q_2) \cdot t$,其中: Q_{O_3} 为臭氧投加量; Q_1 、 Q_2 为分别代表流量计和流量计的刻度值; t 为反应接触时间.

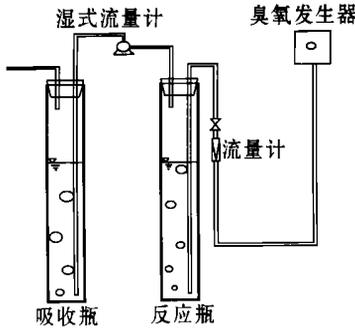


图 1 臭氧反应装置

Figure 1 Reaction apparatus for ozonation

1.2 臭氧发生器的工作参数

臭氧发生器购自哈尔滨洁克科技开发公司,该臭氧发生器的最大气流量为 $0.225 \text{ m}^3/\text{h}$,此时的臭氧质量浓度为 0.9 mg/L ,臭氧发生量 202.5 mg/h .

1.3 臭氧化造纸废水的实验方法

1.3.1 臭氧浓度的测定

采用碘量法,使用如图 1 的实验装置,在反应瓶中加入 1% 的 KI 溶液 100 mL,臭氧以约 1 L/min 的速度通过,记录被吸收的气体体积,吸收 1 L 后,将反应瓶中的溶液转移到 250 mL 碘量瓶中,加入 5 mL 1:3 的 H_2SO_4 使其 pH 值 < 2 ,用 0.01 mol 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至淡黄色,加入 1 mL 0.5% 淀粉指示剂,此时变为蓝色,继续滴定至无色终点.臭氧浓度的计算公式

$$C_{\text{臭氧}} = \frac{N \times V \times 48}{2 \times V_{\text{气}}} \text{ (mg/L)}$$

其中: $C_{\text{臭氧}}$ 为臭氧质量浓度, mg/L ; N 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度, 0.01 mol ; $V_{\text{气}}$ 为被吸收气体的体积, 1 L ; 48 为臭氧分子量; V 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被消耗溶液的体积 mL .

1.3.2 其他分析项目与方法

COD 的测定:采用重铬酸钾法(密封法);木质素的测定: 280 nm 处紫外比色法;BOD 的测定:采用标准的 5 日 BOD 测定方法.

2 臭氧化造纸废水的实验结果

2.1 臭氧对造纸废水的氧化

采用如图 1 的实验装置进行实验,每次实验之前

都要测定臭氧的流入量,通常控制在 202.5 mg/h .测完臭氧流入量后,取 100 mL 原水在反应瓶中,打开臭氧发生器,根据臭氧接触时间的不同来控制不同的臭氧投加量,选定 2、5、6、8、10、15、20 min,8 个不同梯度进行实验,同时测定 COD 的去除情况,结果见图 2,图 2 中趋势就是随着臭氧投加量的增加,COD 去除率也在逐渐增加,根据曲线的分布情况对臭氧投加量与 COD 去除率的关系进行了线性回归,计算得到的回归方程为

$$Y = 0.0984 \ln(X) - 0.0237 \quad R^2 = 0.9668.$$

造纸废水的 BOD/COD 比很低,可生化性差,臭氧化后出水中的 BOD 明显上升,如图 3 所示,臭氧化接触时间与 BOD/COD 之间回归方程为

$$Y = 0.1233 \ln(X) + 0.0127 \quad R^2 = 0.9724.$$

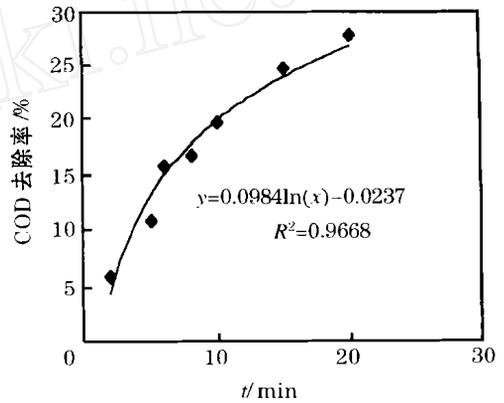


图 2 接触时间与 COD 去除率的关系

Figure 2 Relationship of contact of ozonation and COD removal rate

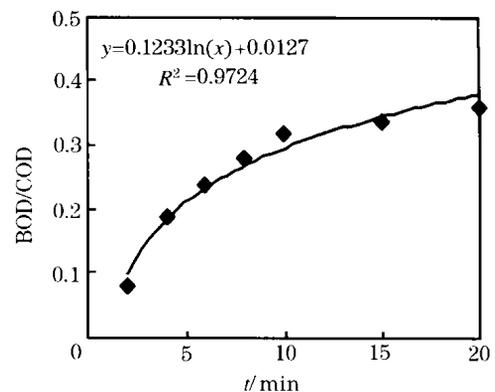


图 3 臭氧化接触时间与 B/C 的关系

Figure 3 Relationship of contact time of ozone and BOD/COD ratio

图 2 和 3 说明臭氧化除了可以直接将有机物彻底的氧化为 CO_2 和 H_2O 外,也可以将难降解的有机物分解为生物可降解的小分子物质,同时增加

了废水的可生化性.其分解机理可能是大分子物质氧化分解的中间产物,也可能是聚合物解聚的小分子物质.这一点具有与厌氧水解酸化相似的效果.

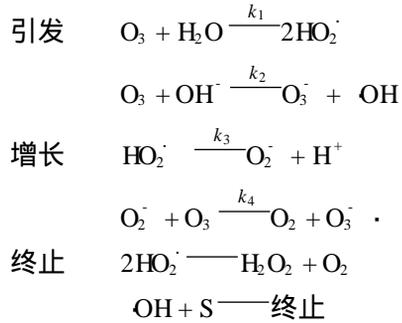
2.2 pH 值对臭氧化造纸废水的影响

臭氧对废水中有机污染物的去除主要是依靠臭氧的强氧化性,这种化学反应除受接触时间影响外,还受环境条件的影响,比如 pH 值、水温、臭氧投加量、接触反应器形式以及接触分解能力及最终的分解产物,对于臭氧反应程度的变化起到“质”的影响作用,决定绝对氧化率.本研究主要针对于 pH 值对臭氧化的影响进行了较详细的研究,已求对臭氧化造纸废水能从氧化机理上给予一定的解释.臭氧在不同 pH 值的废水中具有不同的分解产物和分解速度,所以确定合适的 pH 值将大大减少臭氧的投加量,提高氧化效果.

如图 1 的实验装置,调节废水的 pH 值分别为 5、6、7、8、9,选择 2、4、6、8 min 四种不同的接触时间,分别测定了废水对造纸废水的 COD 的去除情况,结果见图 4.图 4 中随着投加量的增加 COD 去除率也在增加,还有一个非常明显的现象,就是随着 pH 值的逐渐降低去除率逐渐升高,说明酸性条件有利于臭氧化反应的进行.造纸废水中的主要污染物是木质素、纤维素及其分解产物和衍生物,其中纤维素是由葡萄糖依靠糖苷键连接起来的,分解过程中主要产物是葡萄糖,木质素是苯丙烷的多聚物,分解时主要产生各种酚类物质.根据已知的有机物与臭氧反应的速率常数,臭氧对各种有机物的氧化顺序为:链烯烃>胺>酚>多环芳烃>醇>醛>链烷烃,从氧化顺序上看木质素分解的产物和纤维素分解的产物都可能被臭氧氧化.从 pH 值为 5

和 9 时 COD 去除率的差异,也说明 pH 值对造纸废水的臭氧化有“质”的影响.

根据臭氧在水中存在形式和分解反应,Nadezhdin^[1]在总结前人提出的各种链式反应的基础上,提出了如下的反应历程



在不同 pH 值下臭氧分解的动力学表达式为

$$-\frac{d[O_3]}{dt} \begin{cases} [O_3]^{1.5} [OH]^{0.5} & (3 \text{ pH } 7) \\ [O_3]^{1.5} [OH] & (\text{pH } 7) \\ [O_3] [OH]^{0.5} & (7 \text{ pH } 12) \end{cases}$$

说明在酸性条件下 $[O_3] [OH] = 3$ 1;碱性条件下 $[O_3] [OH] = 2$ 1;中性条件下 $[O_3] [OH] = 3$ 2.

臭氧对有机物的氧化有两种途径^[2,3],D 反应(直接反应途径)和 R 反应(间接反应途径),其中 D 反应主要是臭氧分子直接参与氧化有机物;R 反应是依靠臭氧分子在水中分解形成的 ·OH 自由基参与发生的氧化反应^[4].不同的 pH 值条件下, $[O_3] [OH]$ 的比值不同,3 种不同条件下按 $[O_3] : [OH]$ 比值计算的 $[O_3]$ 含量的顺序是酸 > 碱 > 中性.根据实验结果表明 pH 值的由高到低,COD 去除率在逐渐增加,说明臭氧化过程不全是 O_3 作用的结果,·OH 自由基也起到一定作用,因为在碱性条件下, $[O_3]$ 高于酸性条件下的 $[O_3]$,去除率却低于中性条件下的去除率,这正是因为中性条件下的 $[OH]$ 高于碱性条件下的 $[OH]$.低 pH 值下,臭氧在水中主要以分子态的形式存在,臭氧化反应也主要是臭氧分子直接参与完成的,在碱性条件下的 $[O_3]$ 高于中性条件下的 $[O_3]$,而 COD 去除率却是中性条件时大于碱性条件,说明造纸废水的臭氧化过程 ·OH 自由基起作用.但总体来看,在碱性和中性条件下,COD 去除率都很低,是因为 ·OH 氧化能力弱,即间接反应的能力弱.

综上所述,说明造纸废水的臭氧化过程主要是由 D 反应完成的.酸性条件下,臭氧分解困难,·OH 自由基含量低,主要以 D 反应为主;中性时是臭氧分子与 ·OH 自由基并存,都起氧化作用;

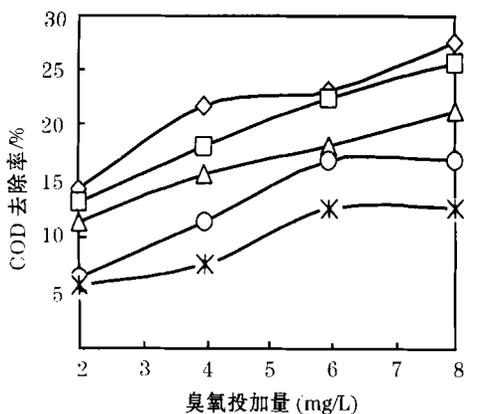


图 4 不同 pH 下投加量与 COD 去除率的关系

Figure 4 Relationship between quantity of ozone and COD removal rate with different pH

碱性条件时臭氧分解速度加快,水中存有大量的·OH自由基存在,臭氧分子含量少.碱性和中性时所以COD去除率低是因为间接反应氧化能力弱,由于氧化反应没有选择性被水中的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 大量消耗的原因^[5].

由实验结果可知,臭氧化除了可以直接将废水中的有机物直接氧化为 CO_2 和 H_2O 外,同时也增加了废水的可生化性,说明臭氧化也可以使大分子有机物分解或解聚,这两种作用那一种占主要还需要进一步试验加以论证.在工艺流程的设计中,特别是臭氧化反应器的设计都需要根据臭氧化污染物的残留率和相应的氧化时间来确定.由于造纸废水中复杂、多样的污染物,不可能测定每一种物质的臭氧化速率,所以考虑用COD综合指标的前后变化来反映臭氧化效果.根据反应动力学的实验结果,可以确定要求出水不同的COD残留比率所对应的适宜的反应时间 t 以及适宜的臭氧投加量.

3 结论

(1)臭氧是一种有效的造纸废水氧化剂,从实验结果看,在一定的pH值的条件下臭氧与废水的接触时间与COD的去除率之间符合以下关系式

$$y = 0.0984 \ln(x) - 0.0237.$$

(2)臭氧化可以增加废水的可生化性,有利于后续生物处理的进行,说明氧化的过程中可以使高分子生物难降解的物质转化成微生物易降解的低分子物质.

(3)造纸废水的臭氧化反应在酸性条件下,COD去除率明显高于中性和碱性.

(4)从反应机理分析,在低pH值和较短的接触时间内,一定的臭氧投加量情况下主要是直接反应起主要作用.

参考文献:

- [1] 张 晖,杨卓如.水中臭氧分解动力学研究[J].环境科学研究,1999,12(1):17-19.
- [2] WILLIAN H C, JOON - WUN K. The Chemistry of Water Treatment Process Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation[J]. Ozone Science & Engineering, 1987, 9:110-115.
- [3] DAVID A, RECKHOW B, LEGUBE. The Ozonation of Organic Halide Precursors: Effect of Bicarbonate[J]. Water Res, 1996, 8:1400-1450.
- [4] A. G.赖斯, A. 涅泽而.臭氧技术及应用手册[M].北京:中国建筑工业出版社,1991.
- [5] 吕炳南,陈志强,张现彬.水解酸化-好氧处理石油化工废水试验研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2003,19(3):271-273.

(上接 387 页)

- [27] AMRI H, DRIEU K, PAPADOPOULOS V. Ex vivo regulation of adrenal cortical cell steroid and protein synthesis in response to adrenocorticotrophic hormone stimulation by the Ginkgo biloba extract (Egb761) and isolated ginkgolide [J]. B. Endocrinology, 1997, 138(12):5415.
- [28] MASSON F, NLIAT G, DRIEU K, et al. Effects of extract of Ginkgo biloba on the action potential and associated transmembrane ionic currents in mammal cordis myocytes: inhibition of isoproterenol - induced chloride current[J]. Drug Den Res. 1994, 32(1):29.
- [29] VASSEUR M, JEAN T, DEFEUDIS F V, et al. Effect of repeated treatments with an extract of Ginkgo biloba (Egb761) bilobalide and ginkgdiol B on the electrical activity of pancreatic cells of normal or alloxan diabetic mice: an ex vivo study with intracellular micro-electrodes[J]. Gen pharmacol, 1994, 25(1):31.
- [30] 李俊义.银杏叶资源开发与应用研究概况[J].华西药学报,1994,9(1):39.
- [31] 解跃辉,丁菊华.金钠多治疗冠心病心绞痛36例[J].中国中西医结合杂志,1998,18(8):485.
- [32] 王锡田,杨学义.银杏叶制剂对冠心病、血脂过多、血液黏度和氧自由基的影响[J].新药与临床,1995,14(3):151.
- [33] 林海燕,林 坚.银杏叶口服液治疗高血压病20例疗效观察[J].浙江中医杂志,1998,9:429.
- [34] 吴方泽,祝春华.银杏叶提取物注射液辅助治疗脑梗死[J].中国新药与临床杂志,1999,18(6):403.
- [35] 杨文青,徐佩英.银杏叶胶囊治疗糖尿病、肾病31例[J].上海中医药杂志,1997,9:12.
- [36] 耿志广,郝凤亮,茅学忠.银杏叶对缓解哮喘患者气道高反应性及肺功能的影响[J].临床荟萃,1999,14(4):151.
- [37] 杨舜武,徐顺娣,尹玉华.银杏叶对精神分裂症阴性症状的作用[J].临床精神医学杂志,1998,8(3):148-150.
- [38] 周君富.银杏叶黄酮的抗脂质氧化作用[J].中药药理与临床,1994,10(2):42.