

试验研究

# 臭氧高级氧化技术 预处理染料废水的试验研究

代莎莎, 王西云

(日照职业技术学院建筑工程学院, 山东日照 276826)

**摘要:** 研究单独臭氧氧化和过氧化氢/臭氧联合作用对去除难降解染料废水 COD<sub>Cr</sub>、色度, 提高可生化性的效果, 并考察不同 pH 值、不同初始污染物浓度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量等对染料废水活性艳红 X-3B 处理效果的影响。实验结果表明: 臭氧氧化对 COD<sub>Cr</sub> 去除率达到 50.00%, 对色度的去除率接近 100%, B/C 由原水的 0.0 507 上升到 0.2 768; 废水在 pH 值为 11 时处理效果最好; 而过氧化氢/臭氧联合作用的最佳摩尔比为 0.6。

**关键词:** 臭氧氧化; 染料废水; 活性艳红 X-3B; 过氧化氢

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2011)02-0025-04

## STUDY ON PRETREATMENT OF DYEING WASTEWATER WITH OZONATION AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES

DAI Sha-sha, WANG Xi-yun

(Construction Institute, Rizhao Polytechnic, Rizhao 276826, China)

**Abstract:** A study is made of effect of O<sub>3</sub> only and combination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> on removal of COD<sub>Cr</sub>, chroma, and enhance biodegradability of refractory dyeing wastewater. The influential factors on reactive brilliant red X-3B, such as different pH values, different organics concentration, the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and so on, have been discussed. The results show that, the removal rate of COD<sub>Cr</sub> reaches 50.00%, the removal rate of chroma is closed to 100%, and ratio of B/C rises 0.0 507 to 0.2 768. It is indicated the most appropriate pH values of the dyeing wastewater is 11, and the feat molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> is 0.6.

**Keywords:** ozonization; dyeing wastewater; reactive brilliant red X-3B; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;

### 0 前言

染料废水通常具有有机污染物含量高、色度深、可生化性差等特点, 且排放量大, 用传统的物化法和生物处理很难使出水达标, 特别是亲水性染料及印染废水, 如活性红等。废水中染料含量较低的情况下, 色度即可达到几千或几万, 特别是近几年活性红的大量使用, 给废水增加了处理难度,

成为染料废水处理的一大难题。

臭氧氧化法作为生物处理前的预处理手段之一, 在工业废水中的应用有一定的历史。臭氧具有氧化能力强、反应速度快、不产生污泥、无二次污染等优点<sup>[1]</sup>, 它通过活泼的羟基自由基·OH与有机物反应, 使难降解有机物分解, 生成分子量小、易生化降解的小分子有机酸、醛等, 达到降解有机物、去除色度和提高废水生化性的目的, 易于后续生物处理。

本实验采用臭氧氧化技术预处理染料废水活

性艳红 X-3B, 并联合使用  $H_2O_2$  以提高臭氧的氧化效率<sup>[2]</sup>, 取得了良好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 水样的特性与配制

活性艳红 X-3B 外观为枣红色粉末, 在浓

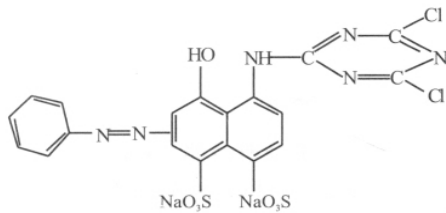


图1 活性艳红 X-3B 的结构图

$H_2SO_4$  中呈深红色, 稀释后无变化; 在浓  $HNO_3$  中呈大红色, 稀释后也无变化; 水溶液呈蓝光红色, 加 1mol/L NaOH 转橙红色。其结构图如图 1 所示:

活性染料按含有的活性基分类, 此活性染料分子含有二氯均三嗪型活性基, 属于 X 型活性染料; 按活性染料的染料母体分类, 此活性染料分子含有偶氮基, 因此属于偶氮类活性染料。本实验配制浓度为 350 mg/L 的活性艳红 X-3B, 其废水的水质情况如表 1 所示:

表 1 染料废水活性艳红 X-3B 的主要水质指标

CODcr/(mg·L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	B/C	pH 值	色度/倍
182	9.255	0.0 507	7.58	1 953

### 1.2 检测方法

试验主要检测项目及分析检测方法见表 2。

表 2 检测项目及检测方法

检测项目	检测方法
CODcr	重铬酸钾法 <sup>[3]</sup>
BOD <sub>5</sub>	接种稀释法 <sup>[3]</sup>
色度	稀释倍数法 <sup>[3]</sup>
pH	PHS-3B 型精密 pH 计
O <sub>3</sub>	碘量法 <sup>[4]</sup>

### 1.3 实验装置与方法

实验采用  $\Phi 9$  cm, 高为 2 m 的有机玻璃静态

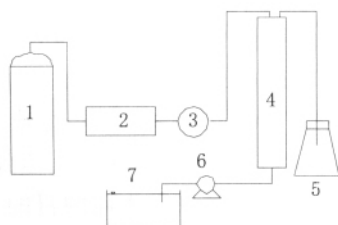


图 2 实验装置图

1. 氧气瓶; 2. 臭氧发生器; 3. 湿式气体流量计;  
4. 反应柱; 5. 吸收瓶; 6. 水泵; 7. 贮水箱

反应柱, 气体分布采用石英砂曝气头均匀分布在柱底, 装置图如图 2 所示:

气源直接使用瓶装氧气, 经减压送至臭氧发生器, 氧气流量控制在 2.0 L/min, 臭氧的发生量大约为 1 g/h。每次开始实验时, 将臭氧发生器产生的臭氧排空 5 min 后, 再通入反应器内, 将 7L 浓度为 350 mg/L 的活性艳红 X-3B 贮入反应器内, 每隔一定时间, 取样分析溶液的 pH 值、色度、CODcr、BOD<sub>5</sub> 等。尾气中未反应的臭氧经碘化钾吸收液反应后排入大气中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧氧化对活性艳红 X-3B 的降解

向 7 L 废水中持续通入流量为 2.0 L/min 的臭氧, 臭氧质量浓度为 20.3 mg/L。反应时间为 30 min, 其臭氧投加量为 174 mg/L, 臭氧氧化对染料废水 pH 值、色度、CODcr、BOD<sub>5</sub> 的影响情况如下:

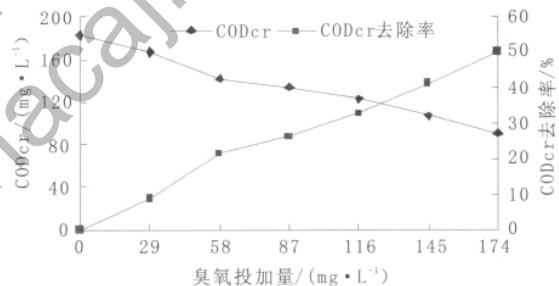


图 3 单独臭氧氧化对活性艳红 X-3B 的 CODcr 去除的变化曲线

由图 3 可以看出: 单纯使用臭氧氧化处理该废水有较好的处理效果, CODcr 随着臭氧投加量的增加成线性下降, 从原水的 182 mg/L 下降到 91 mg/L, 去除率达 50%, 即臭氧对该废水 CODcr 的去除作用和臭氧用量成正比关系, 臭氧用量越多, 反应时间越长, 去除率越高。

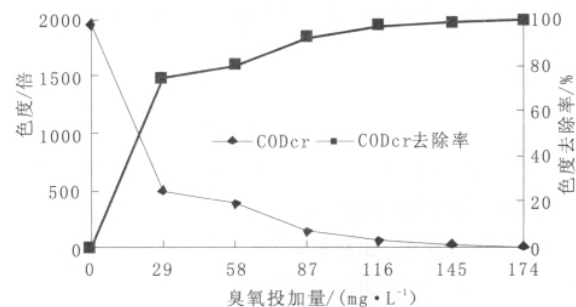


图 4 单独臭氧氧化对活性艳红 X-3B 色度去除的变化曲线

浓度为 350 mg/L 的活性艳红 X-3B 色度为 1953 倍, 单独臭氧氧化对该废水的去除效果非常

明显,臭氧投加量为 29 mg/L 时色度由 1953 倍降为 500 倍,去除率为 74.40%,臭氧投加量为 174 mg/L 时色度降为 10 倍,去除率为 99.49%。废水的颜色由最初的蓝光红色变为橙色、黄色和淡黄色,直到颜色逐渐消失为止。原因为臭氧能将染料发色基团中的不饱和键断裂,生成分子量小且无色的有机酸、醛等,达到脱色和降解有机物的目的,同时有机酸的生成使得反应过程中 pH 值呈下降趋势<sup>[5]</sup>。其 pH 值的变化如图 5 所示:反应 30 min 后 pH 值由最初的 7.58 下降为 6.71。

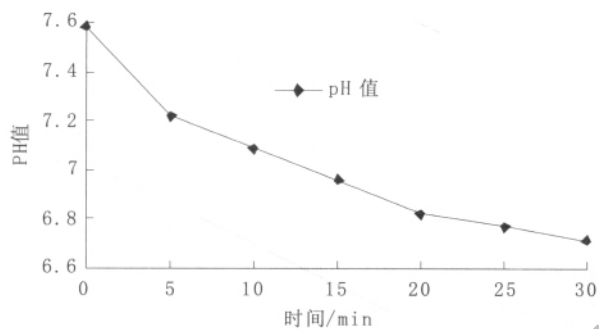


图 5 单独臭氧氧化过程中 pH 值的变化曲线

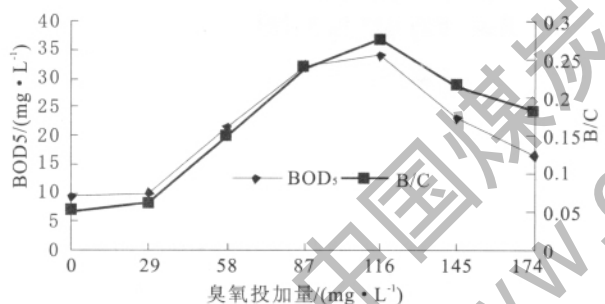


图 6 单独臭氧氧化对活性艳红 X-3B 的 B/C 的变化曲线

活性艳红 X-3B 初始的 BOD<sub>5</sub> 为 9.255 mg/L,其中 B/C 为 0.0507,属于难降解有机废水。随着反应的进行可生化性明显提高,臭氧投加量为 116 mg/L 时废水的 B/C 达到最高为 0.2768,废水可以进行后续生物处理,可见臭氧氧化对提高废水的可生化性效果明显。增加臭氧投加量后,B/C 出现下降,这是由于此时臭氧投加量过量,可生物降解的组分也被臭氧降解,废水的可生化性降低。由于臭氧处理单位时间成本较高,因此反应时间过长,将造成实际工程应用中的制约,所以从臭氧氧化预处理 COD<sub>Cr</sub>、色度、BOD<sub>5</sub> 的情况看最适宜的臭氧投加量为 116 mg/L。

2.2 不同初始 pH 值对活性艳红 X-3B 出水的影响

向 7 L 废水中均匀通入流量为 2.0 L/min 的

臭氧,臭氧投加量为 116 mg/L,分别用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节废水的 pH 值,测定出水的 COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub> 等。

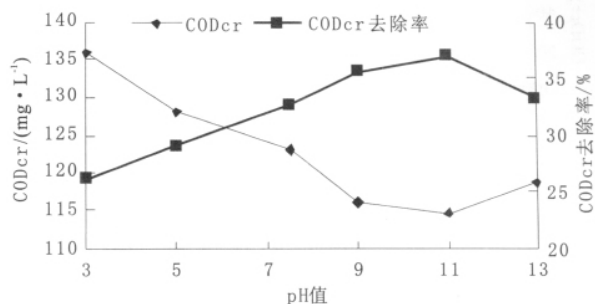


图 7 不同初始 pH 值对活性艳红 X-3B 出水 CODcr 的影响

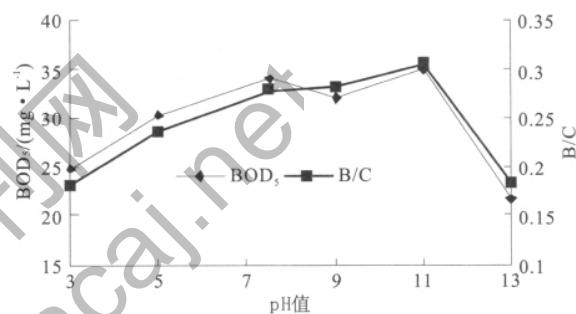


图 8 不同初始 pH 值对活性艳红 X-3B 出水 B/C 的影响

由图 7、图 8 可以看出:在整体的变化趋势上,预处理出水 COD<sub>Cr</sub> 值及其去除率随废水反应 pH 值的升高而降低,B/C 也随之增大,当 pH 值为 11 左右时最高,达到 0.3050,充分体现了初始 pH 值对臭氧处理 COD<sub>Cr</sub> 和提高可生化性的影响。在 pH 值=3 的条件下,臭氧预处理出水的 COD<sub>Cr</sub> 为 136 mg/L,去除率仅为 26.09%,当初始 pH 值为 11 时,预处理出水的 COD<sub>Cr</sub> 达到 114.6 mg/L,去除率为 36.96%,提高了 10%,B/C 也从 0.0507 增加到 0.3050,适于后续生物处理。原因是臭氧在碱性条件下促进了·OH 形成速率的提高,·OH 反应能力强,速度快,能迅速降解有机物。但 pH 值升高到 13,反而会影响到出水效果。在废水原始 pH 值为 7.58 的情况下,废水的 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 32.61%,B/C 可以从原来的 0.0507 提高到 0.2768,可以进行生物处理。因此在工程上无需多出一个 pH 值调节的工序来,可以节省成本。

2.3 初始污染物浓度对活性艳红 X-3B 的 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响

在 pH 值相近,臭氧投加量相同的条件下,选择活性艳红 X-3B 的起始浓度分别为 350,250,150 mg/L 进行实验,分析试样的 COD<sub>Cr</sub>

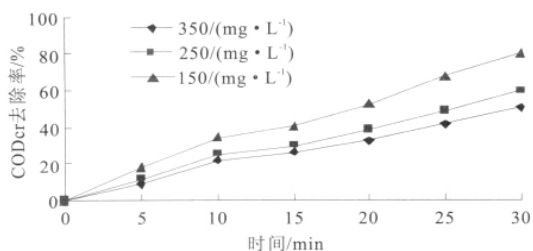


图9 不同初始污染物浓度对 CODcr 去除率的变化曲线

的去除率,结果见图9。

图9表明:废水的初始污染物浓度越低,在越短的时间内即可以达到较好的处理效果。浓度为350 mg/L、250 mg/L和150 mg/L活性艳红X-3B在处理20 min后,去除率分别为32.61%、38.50%和52.70%,这说明有机物的初始浓度越低,CODcr相对去除率越高,但CODcr绝对去除率随着初始浓度的降低而降低,即有机物初始浓度越高,臭氧利用率越高。因此,在处理高浓度有机废水时,不应该盲目追求去除率,而应该把臭氧投加量控制在一个合适的范围之内。

#### 2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对活性艳红X-3B出水的影响

臭氧和过氧化氢协同作用可以显著加快臭氧分解产生·OH的速率,能有效的去除水中的有机污染物。这一工艺的机理为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在水溶液中会理解产生HO<sub>2</sub>·,HO<sub>2</sub>·是促使·OH形成的诱发剂,在它的作用下O<sub>3</sub>经过一系列反应形成·OH。

在过氧化氢/臭氧系统中,过氧化氢初始投加量对活性艳红X-3B的降解过程是非常重要的,对此做了一系列试验,如图10所示:

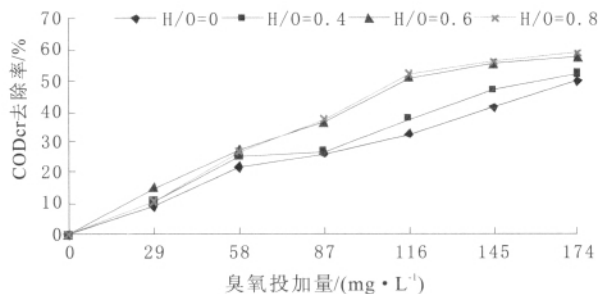


图10 不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对活性艳红X-3B的CODcr去除率的变化曲线

由图10可以看出:随过氧化氢投加量增大,CODcr降解速率提高,单独臭氧氧化投加174 mg/L臭氧时CODcr的去除率为50%,而H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>=0.6时,投加116 mg/L臭氧时CODcr的去除率就可达到51.06%。当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>>0.6时,有机物去除率随过氧化氢投加量增加趋势趋于平缓,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>=0.8时,CODcr的去除率提高不明显。这说明过氧化氢与臭氧之间存在有一个最佳的比例关系,在这一比例关系下能获得较好的氧化效果<sup>[6]</sup>。就本实验而言,从图中可看出,过氧化氢与臭氧之间的最佳比例应该在0.6左右。

### 3 结论

(1)臭氧氧化可以预处理去除难生化降解染料有机物质,对活性艳红X-3B而言,臭氧投加量为174 mg/L时,CODcr和色度的去除率分别为50%和99.49%。pH值随着反应的进行呈下降趋势。臭氧能提高废水的可生化性,B/C由最初的0.0507上升到0.2768。而过氧化氢与臭氧联合作用,其最佳的摩尔比为0.6。

(2)臭氧高级氧化技术(O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/UV、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV、O<sub>3</sub>/活性炭等)是近几年广泛发展的新技术,这种技术可以弥补臭氧的发生成本高而利用率偏低、不能完全矿化污染物的缺点。针对不同的难降解印染废水,选择合适的臭氧高级氧化预处理技术,提高臭氧的利用效率和氧化能力,增加水的处理效果,利于后续生物处理。

### 参考文献

- [1]席彩文,刘彬彬.臭氧氧化法处理难降解有机废水[J].工业安全与环保,2005,11(31):15~17.
- [2]陈云华,周鑫玉,潘玲.臭氧氧化去除水中芳香族化合物机理初探[J].化工环保,1998,18(2):74~78.
- [3]国家环境保护总局《水和废水检测分析方法》编委会.水和废水检测分析方法[M]:第四版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [4]国家环境保护总局《空气与废气检测分析方法》编委会.空气与废气检测分析方法[M]:第二版.北京:中国环境科学出版社,1995
- [5]高蓉菁,夏明芳,尹协东,等.臭氧氧化法处理印染废水[J].污染防治技术,2003,4(16):68~70.
- [6]陈岚.除草剂2,4-D的O<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>高级氧化技术研究[D].浙江大学博士学位论文,2005.