

臭氧 - 铁碳催化氧化法降解高浓度有机废水的研究

朱海杰, 郭鹏飞, 王振宇, 王 臣, 高东东

安徽浩悦环境科技股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年7月6日; 录用日期: 2023年8月7日; 发布日期: 2023年8月18日

摘 要

本文论述了臭氧 + 铁碳协同反应处置高浓度有机废水的预处理技术研究, 具体研究废液COD指标的降解率, 考察体系的pH、臭氧浓度、温度以及时间对废液COD指标降解的影响, 确定臭氧 - 铁碳协同降解废液COD的最佳条件, 有效地解决了高浓度有机废水的处理难题, COD降解率高达97%以上, 为产生高浓度有机废水厂家提供宝贵建议。

关键词

有机废水, 臭氧氧化, 铁碳微电解, COD降解率

Study on Degradation of High Concentration Organic Wastewater by Ozone-Iron-Carbon Catalytic Oxidation

Haijie Zhu, Pengfei Guo, Zhenyu Wang, Cheng Wang, Dongdong Gao

Anhui Haoyue Environmental Technology Co. Ltd., Hefei Anhui

Received: Jul. 6th, 2023; accepted: Aug. 7th, 2023; published: Aug. 18th, 2023

Abstract

In this paper, the pretreatment technology of high-concentration organic wastewater treated by synergistic reaction of ozone and iron carbon is discussed. The degradation rate of COD index of waste liquid is studied specifically, and the influence of pH, O₃ concentration, temperature and time of the system on COD degradation effect is investigated. The optimum conditions of COD degradation by ozone-iron and carbon were determined. Effectively solve the problem of high con-

centration organic wastewater treatment, COD degradation rate of up to 97%, for the production of high concentration organic wastewater manufacturers to provide valuable advice.

Keywords

Organic Wastewater, Ozonation, Iron-Carbon Micro-Electrolysis, The Degradation Rate of COD

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

高浓度有机废水一般是指化学需氧量在两万毫克每升以上的废液，它的显著特点是在废液里面含有大量悬浮物，颜色重，有刺激性气味，有机成分多，废液的成分复杂，常规的生物降解法比较困难，此类废液处置困难，直接排放会破坏水环境，危害到人体的健康[1]。部分化工厂因产品需要在有机溶剂中加入酸、碱作为催化剂，其产生的废液不仅显强酸性或者强碱性而且会散发刺激性气味，导致周围环境严重受此类废液的影响。由于高浓度有机废水成分复杂、COD 含量高，使用简单的氧化方法难以处置此类废液，亦满足不了最终的出水标准和处置时所需要的经济要求，因此，如何快速有效地处置高浓度有机废液成为环保人研究的热点课题之一。

近几年以来，环境问题逐渐引起政府的重视，国家对环境治理的决心越来越大，加大了在基础设施和环保方面的投资，随着对环保治理方面各项扶持制度的出台，社会需求的增长，环保人的不断研究，我国对高浓度有机废水的处理技术不断完善，行业规模也在不断保持着扩张速度。

目前常用处理技术[2] [3] [4]：包括物理降解法、生物降解法、化学降解法等。本文参考大量国内外对高浓度有机废水处置工艺文献研究，通过多次实验研究并进行长期中试所得结果，相比较于其他氧化处置高 COD 废液，明确了臭氧 - 铁碳催化氧化的优势，并经过实验研究明确各个影响因子的作用以及原因，为后续投入至实际生产时提供宝贵建议。

铁碳微电解工艺的原理是，用铁作为微电池的阳极，用碳作为微原电池的阴极，由于废水中盐分较高，所以以废水作为电解质溶液，一块铁碳在整体处置系统便形成了数不清的微电池系统，通过电极中的氧化还原反应去除 COD [5] [6] [7]。

从文献可知，臭氧本身直接氧化能力强且具有选择性氧化但反应速度慢，反应时间长；而其间接氧化能力更高，通过催化剂的作用可产生羟基自由基[8]，羟基自由基与高 COD 废液发生氧化还原反应，通过自身的强氧化能力将其降解。因而，间接氧化作用更佳且可以氧化不同种高分子有机化合物[9]。将难降解的大分子物质氧化成较简单的小分子物质，降低处理难度。

臭氧的降解氧化过程受到干扰因素多，因此臭氧的直接氧化和间接氧化不能盲目分开，对臭氧氧化的研究要考虑整体性。因为在整个反应过程中，随着条件的不断改变，反应体系不断变化，从而会使这两种反应都会涉及到，并且有可能会相互转化。

2. 材料与方法

2.1. 有机废液水质指标

某化工厂产生的有机废液水质指标如下表 1 所示：

Table 1. Water quality index of organic waste liquid**表 1.** 有机废液水质指标

项目	pH	COD _{Cr} /mg/L	TDS/mg/L	氨氮/mg/L	总磷/mg/L
有机废液	8.0	80000	4200	356	120

2.2. 处理工艺流程

有机废液经过臭氧 + 铁碳处置后, COD 含量 < 2000 mg/L。处置过程产生的次废收集起来交由有资质的单位处置, 滤液经过蒸发、生化处理后达标排放。

2.3. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示:

Table 2. The main equipment and instruments of the experiment**表 2.** 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
磁力恒温搅拌器	90-4	上海精密科学仪器有限公司
臭氧发生器	NPF3W	山东绿邦光电设备有限公司
臭氧在线检测仪	IDEAL-2000	淄博爱迪尔计算机软件有限公司
铁碳微电解实验装置	TG-142	上海精密科学仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司

2.4. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示:

Table 3. Main experimental reagent**表 3.** 主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
氢氧化钠	Na(OH) ₂	500 g	国药集团
硫酸	H ₂ SO ₄	500 mL	国药集团

2.5. 实验装置和步骤

本实验反应装置为圆柱体, 曝气孔置于反应器底部, 反应器内装有大量的铁碳, 通过底部曝气, 使气体可以从下往上移动, 与有机废液充分接触从而使反应更充分。实验开始时首先开启臭氧发生器, 通过臭氧流量计确认臭氧含量并稳定后, 然后向反应器中加入 4 L 高浓度有机废液, 使有机废水没过微电解填料(反应器总容积 7 L)。定时取样, 过滤后进行测定。

3. 结果与讨论

本实验通过对 pH 值、臭氧浓度、温度以及时间对 COD 降解效果的影响进行研究, 利用单因素法寻

找最适宜的处置条件。

3.1. 对照实验

在 pH = 8.0, COD 含量为 80,000 mg/L, 温度为 25℃条件下, 反应时间 45 min, 探索臭氧氧化、铁碳微电解、臭氧化 + 铁碳微电解协同反应(臭氧浓度为 18 mg/L)对降解率的影响, 结果见表 4。

Table 4. Effects of different methods on COD degradation rate

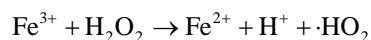
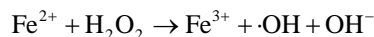
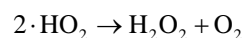
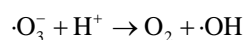
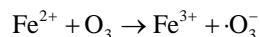
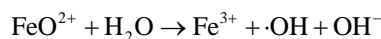
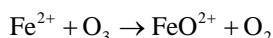
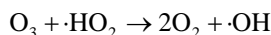
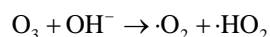
表 4. 不同方法对 COD 降解率的影响

废液 COD 含量(mg/L)	80,000		
氧化剂	臭氧	铁碳	臭氧 + 铁碳
处理后 COD 含量(mg/L)	15,000	70,000	2000
降解率%	81.25	12.5	97.5

如上表 4 所示, 铁碳微电解降解效果最差, 单独臭氧降解率为 81.25%, 而臭氧和铁碳混合反应效果最佳, 降解率高达 97.5%, 从数值上来看其降解率大于臭氧氧化和铁碳氧化之和。臭氧加铁碳实际为臭氧 - 微电解组合工艺, 在整体反应体系中, 臭氧和铁碳反应同时进行, 铁碳对臭氧有催化作用可以使臭氧发生间接氧化, 而臭氧氧化可以为铁碳微电解提供曝气。臭氧氧化可以消耗铁碳微电解产生的氢氧根离子, 而随着溶液中 pH 值逐渐降低时, 臭氧氧化产生的羟基自由基会不断变少, 其降解效率也会不断降低; 但 pH 值较低时, 此时微电解起主要作用, 反应产生的氢氧化物有一定的絮凝沉淀作用。

而当微电解起主要作用时, 阳极上的二价铁和被氧化的三价铁经过 pH 值的调节会生成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 沉淀, 两者均有絮凝作用, 可以很好的吸附废水中的大颗粒物, 使其形成沉淀, 也可以吸附微电解反应过程中产生的不溶于水的物质。而另一方面由于铁碳微电解中的微电场环境可以使氢氧化铁产生更高的吸附能力。此外, 阳极上产生的铁离子可以与磷酸根、硫离子等形成沉淀而将其去除, 降低其对生化系统的危害性。

铁碳微电解共同反应的可能机理如下:



3.2. COD 降解率的影响因子探讨

3.2.1. 反应时间对 COD 降解率的影响

臭氧 + 铁碳处置有机废液, 臭氧浓度为 18 mg/L, 温度为 25℃, pH = 8.0 条件下, 考察不同时间对 COD 降解的影响, 结果见表 5。

Table 5. The effect of time

表 5. 时间的影响

废液 COD 含量(mg/L)	80,000				
时间	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min
处理后 COD 含量(mg/L)	10,000	5000	2000	2000	1980
降解率%	87.5	93.75	97.5	97.5	97.52

从表 5 可知, 0 到 30 min 降解率明显高于 30 min 以后, 30~45 min 降解率逐渐降低, 反应到 45 min 后, COD 基本不变, 反应已经全部完成, 所以最佳反应时间为 45 min。

3.2.2. pH 值对有机废液 COD 降解的影响

臭氧 + 铁碳处置有机废液, 臭氧浓度为 18 mg/L, 温度为 25℃, 时间为 45 min 条件下, 考察不同 pH 值对 COD 降解的影响, 结果见表 6。

Table 6. Effect of pH on COD degradation rate

表 6. pH 对 COD 降解率的影响

废液 COD 含量(mg/L)	80,000				
PH 值	4	6	8	9	10
处理后 COD 含量	20,000	6000	2000	4500	6800
COD 降解率(%)	75	92.5	97.5	94.4	91.5

从表 6 可以看出 pH 值在 4~6 时 COD 降解速率最快, pH 值在 6~8 时 COD 的降解率逐渐减慢, 而随着 pH 值继续增加至 8.0 以上时 COD 降解率逐渐下降, 开始随着 pH 逐渐增加至 8.0 时, COD 去除率也逐渐提升。可能是因为在较低的 pH 值环境下溶液中的 OH 离子数量少从而导致臭氧产生较少的羟基自由基, 主要发生的是直接氧化。pH 值高时有较多的 OH, 臭氧可以产生更多的羟基自由基, 发生间接氧化, 因此 COD 降解率逐渐升高。当 pH > 8.0 时, COD 降解率反而下降。这是因为铁碳微电解在强碱性条件下的作用减弱, 另一方面, 臭氧氧化受到干扰因素较多, 在碱性条件下可能造成了臭氧的利用率降低; 同时过多的 ·OH 之间会产生链式反应, 导致用于氧化 COD 的有效 ·OH 反而减少[10] [11], 所以 pH 过高时, COD 降解率反而下降。

3.3.3. 温度对废液 COD 降解率的影响

臭氧 + 铁碳处置有机废液, 臭氧浓度为 18 mg/L, pH 值为 8.0, 时间为 45 min 条件下, 考察不同温度对 COD 降解的影响, 结果见表 7。

从表 7 可以看出随着温度的不断增加, 降解率不断增加, 但继续增加降解率减缓, 最高降解率降至 97.5%。而当温度上升之 25℃ 以上时, 降解率随着温度的升高反而下降, 根据范特霍夫规则, 温度每增加 10℃, 反应速率常数约增加 2~4 倍[12] [13], 本反应中随着温度的持续升高降解率反而降低是因为反

应中有臭氧的参与,随着温度的升高,臭氧的溶解度降低,臭氧在水中的自分解速度加快[14],从而导致臭氧的氧化能力降低,降解率降低。

Table 7. Effect of temperature on COD degradation rate

表 7. 温度对 COD 降解率的影响

废液 COD 含量(mg/L)	80,000			
温度(°C)	15	20	25	30
处理后 COD 含量	15,000	5000	2000	4500
COD 降解率(%)	81.2	93.8	97.5	94.4

3.3.4. 臭氧浓度对废液 COD 降解率的影响

臭氧 + 铁碳处置有机废液,反应温度为 25°C, pH 值为 8.0, 时间为 45 min 条件下, 考察不同臭氧浓度对 COD 降解的影响, 结果见表 8。

Table 8. Effect of ozone content on COD degradation rate

表 8. 臭氧浓度对 COD 降解率的影响

废液 COD 含量(mg/L)	80,000				
PH 值	10	14	18	22	26
处理后 COD 含量	8500	4200	2000	1900	1850
COD 降解率(%)	89.4	94.8	97.5	97.6	97.7

从表 8 中可以看出臭氧浓度从 8 mg/L 增加至 18 mg/L, 反应 45 min, COD 降解率不断增加, 但从 8~14 mg/L 的增幅明显大于 14~18 mg/L, 当臭氧浓度至 18 mg/L 后, COD 降解率基本不变甚至有轻微的降低, 是由于开始随着臭氧浓度的不断增加, 体系中氧化剂的量也在不断增加, 此时 COD 降解率高, 增幅快。随着臭氧浓度进一步提高并达到一定值后, 大量臭氧还没来得及反应便已经逸出, 使臭氧利用效率降低, 从而使 COD 降解率增幅变小[15] [16]。所以本文中最合适的臭氧浓度为 18 mg/L。

3.3.5. 优化条件下废液 COD 的降解率

根据此有机废液的实验数据, 拟定臭氧+铁碳处置有机废液, 反应温度为 25°C, pH 值为 8, 时间为 45 min, 臭氧浓度为 18 mg/L 的条件下, COD 降解率达到 97.5% (表 9)。

Table 9. The degradation rate of COD under optimized conditions

表 9. 优化条件下 COD 的降解率

氧化剂	pH	臭氧含量 (mg/L)	时间(min)	温度(°C)	处理前 COD (mg/L)	处理后 COD (mg/L)	去除率%
臭氧 + 铁碳	8.0	18	45	25	80000	2000	97.5

4. 结论

1) 针对高浓度有机废水, 实验数据表明通过臭氧+铁碳微电解处置效果高于臭氧、铁碳的单独处置效果, 可以很好地降解废水中的 COD, 降解率受 pH 值和温度较大, 并非随之增长而不断增加反而有下降趋势。

2) 经过实验探究并考虑经济效益, 确定臭氧-铁碳催化氧化的最佳处置工艺为温度为 25°C, pH 值为 8.0, 时间为 45 min, 臭氧浓度为 18 mg/L, COD 降解率高达 97.5%。

3) 本文通过实验研究, 得出类似该化工厂产生的相关有机废液最佳处置方式, 在考虑经济最优化的条件下有效完成废液的处置。

参考文献

- [1] 史季, 樊军红. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 工程技术(文摘版), 2016(7): 00030.
- [2] 郜子兴, 杨文玲. 臭氧催化氧化技术在废水处理中的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(12): 2455-2458, 2462.
- [3] 张先炳. 臭氧/微电解工艺处理活性偶氮染料废水的效能与作用机制[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [4] 霍子平. 试析微电解技术在工业废水处理中的应用[J]. 建筑工程技术与设计, 2017(36): 2424.
- [5] Zeng, Z., Zou, H., Li, X., *et al.* (2012) Ozonation of Acidic Phenol Wastewater with O₃/Fe(II) in a Rotating Packed Bed Reactor: Optimization by Response Surface Methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **60**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.06.006>
- [6] Wang, Y.P., Wang, L.J., Peng, P.Y., *et al.* (2006) Treatment of Naphthalene Derivatives with Iron-Carbon Micro-Electrolysis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**, 1442-1447. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60035-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60035-1)
- [7] Cheng, H., Xu, W., Liu, J., *et al.* (2007) Pretreatment of Wastewater from Triazine Manufacturing by Coagulation, Electrolysis, and Internal Microelectrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 385-392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.038>
- [8] Zhao, W. (2011) Ozonation of Cationic Red X-GRL in Aqueous Solution: Kinetics and Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, **187**, 526-533. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.071>
- [9] Wang, M.X., Zhu, S.Q. and He, X.W. (2001) Study on Micro Electrolysis Treatment for Decolorizing Dyed Water. *Journal of China University of Mining and Technology*, **11**, 212-216.
- [10] Wang, Y., Zhang, H., Zhang, J.H., *et al.* (2011) Degradation of Tetracycline in Aqueous Media by Ozonation in an Internal Loop-Lift Reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **1929**, 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.086>
- [11] 张子间. 微电解法在废水处理中的研究及应用[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(4): 8-10. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-425X.2004.04.003>
- [12] Zhao, Q.H., Ge, Y.N., Zuo, P., *et al.* (2016) Degradation of Thiamethoxam in Aqueous Solution by Ozonation: Influencing Factors, Intermediates, Degradation Mechanism and Toxicity Assessment. *Chemosphere*, **146**, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.009>
- [13] 董皎, 董文艺, 张先炳, 等. 臭氧/微电解工艺对 8 种染料单独及混合配水的处理效能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1835-1841.
- [14] Ikhlaq, A., Brown, D.R. and Kasprzyk-Hordem, B. (2014) Catalytic Ozonation for the Removal of Organic Contaminants in Water on ZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **154/155**, 110-122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.010>
- [15] Sevimli, M.F. and Sarikaya, H.Z. (2002) Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **77**, 842-850. <https://doi.org/10.1002/jctb.644>
- [16] 牟洁. 臭氧氧化技术在水处理中的应用研究[J]. 环境与发展, 2018, 30(1): 81-82.